

Copolymers with adamantyl and dye stuff side chains

Patent Number: EP0754709

Publication date: 1997-01-22

Inventor(s): ETZBACH KARL-HEINZ DR (DE); BECKMANN STEFAN DR (DE); SENS RUEDIGER DR (DE)

Applicant(s): BASF AG (DE)

Requested Patent: EP0754709

Application Number: EP19960110715 19960703

Priority Number(s): DE19951025304 19950712

IPC Classification: C08F220/34; C08F220/18; G02F1/35

EC Classification: C08F220/30, C08F220/34, C08F220/52, C08F220/58, C08F246/00, C09B69/10, G02F1/361F4, C07D277/56, C07D333/38, C07D495/04

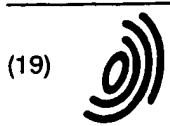
Equivalents: DE19525304, JP9100325

Cited Documents: EP0590421; EP0535490; EP0572898

Abstract

Copolymers contg. adamantyl gps. consist of 1-99 mole-% monomer of formula $\text{Chr-Y}_{<1>}\text{-W}_{<1>}\text{-CO-C(R}_{<1>})=\text{CH}_2$ (I), 1-99 mole-% monomer of formula Adamantyl - $\text{W}_{<2>}\text{-Y}_{<2>}\text{-W}_{<3>}\text{-CO-C(R}_{<2>})\text{C}=\text{CH}_2$ (II) and 0-90 mole-% other monomers of formula (III) capable of free radical polymerisation; in which Chr = the residue of a methine, azamethine, azo, methylene-amino or vinylene dye, in which the azo, methylene-amino and vinylene dyes contain heteroatom(s) in at least one of the aromatic rings of the chromophore; $\text{R}_{<1>}$, $\text{R}_{<2>} = \text{H}$, D (deuterium), Me, CD₃ or Cl; $\text{Y}_{<1>}$, $\text{Y}_{<2>} = 2\text{-}11$ C alkylene. 2-10 C alkylene with up to 4 ether O or non-adjacent NH or 1-4 C alkylimino gps. in the chain, or a chemical bond; $\text{W}_{<1>}$, $\text{W}_{<2>}$, $\text{W}_{<3>} = \text{O}$, NH or 1-4 C alkylimino and $\text{W}_{<1>}$ and $\text{W}_{<2>}$ is absent if $\text{Y}_{<1>}$ or $\text{Y}_{<2>}$ is a bond.

Data supplied from the esp@cenet database - 12



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 0 754 709 A1

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
22.01.1997 Patentblatt 1997/04

(51) Int. Cl.⁶: C08F 220/34, C08F 220/18,
G02F 1/35

(21) Anmeldenummer: 96110715.8

(22) Anmeldetag: 03.07.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR NL

(30) Priorität: 12.07.1995 DE 19525304

(71) Anmelder: BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)

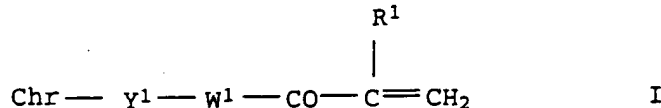
(72) Erfinder:

- Beckmann, Stefan, Dr.
67098 Bad Dürkheim (DE)
- Etzbach, Karl-Heinz, Dr.
67227 Frankenthal (DE)
- Sens, Rüdiger, Dr.
68165 Mannheim (DE)

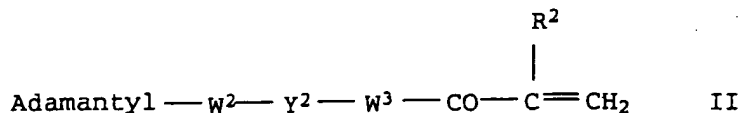
(54) Copolymere mit Adamantyl- und Farbstoffseitenketten

(57) Adamantylgruppen tragende Copolymere aus

I) 1 bis 99 mol-% eines Monomeren der allgemeinen Formel I



II) 1 bis 99 mol-% eines Monomeren der allgemeinen Formel II



und

III) 0 bis 90 mol-% weiterer radikalisch polymerisierbarer Monomerer (III),

mit

Chr = Farbstoff mit -CH=, -N=, -N=N-, -CH=N- oder -CH₂=CH₂-Struktur,

R¹, R² = H, D, CH₃, CD₃, Cl,

Y¹, Y² = C₂-C₁₁-Alkylen, gegebenenfalls durch O, NH oder N(C₁-C₄-Alkyl) unterbrochen oder chemisch Bindung

W¹, W², W³ = O, NH, N(C₁-C₄-Alkyl)

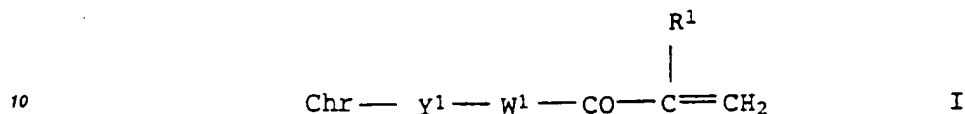
sowie Verfahren zu deren Herstellung. Die Copolymere finden Verwendung in der nichtlinearen Optik.

EP 0 754 709 A1

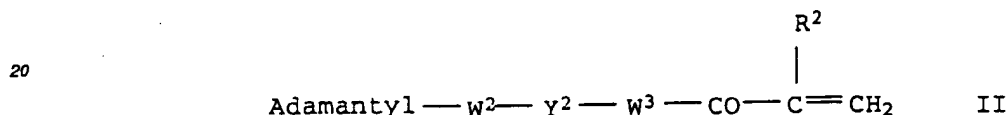
Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Adamantylgruppen tragende Copolymere aus

- 5 I) 1 bis 99 mol-% eines Monomeren der allgemeinen Formel I



- 15 II) 1 bis 99 mol-% eines Monomeren der allgemeinen Formel II



25 und

- III) 0 bis 90 mol-% weiterer radikalisch polymerisierbarer Monomerer (III),

wobei die Substituenten und Brückenglieder die folgende Bedeutung haben:

- 30 Chr der Rest eines Farbstoffes aus der Methin-, Azamethin-, Azo-, Methylenamino- oder Vinylreihe, wobei im Falle der Azo-, Methylenamino- und Vinylfarbstoffreste mindestens einer der aromatischen Ringe des Chromophors mindestens ein Heteroatom enthält,
- 35 R^1, R^2 Wasserstoff, Deuterium, Methyl, trideuteriertes Methyl oder Chlor,
- Y^1, Y^2 C_2 - C_{11} -Alkylen oder durch bis zu 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion oder durch nicht benachbarte Imino- oder C_1 - C_4 -Alkyliminogruppen unterbrochenes C_2 - C_{10} -Alkylen oder eine chemische Bindung,
- 40 $\text{W}^1, \text{W}^2, \text{W}^3$ Sauerstoff, Imino oder C_1 - C_4 -Alkylimino, wobei für den Fall, daß Y^1 oder Y^2 eine chemische Bindung ist, W^1 bzw. W^2 entfällt.

Aus J. Polymer Sci. Part A, Polymer Chem., Band 28, Seiten 1-13, 1990 sowie aus EP-A 535 490 sind Polymerisate bekannt, die in den Seitenketten Azofarbstoffe als Chromophore enthalten.

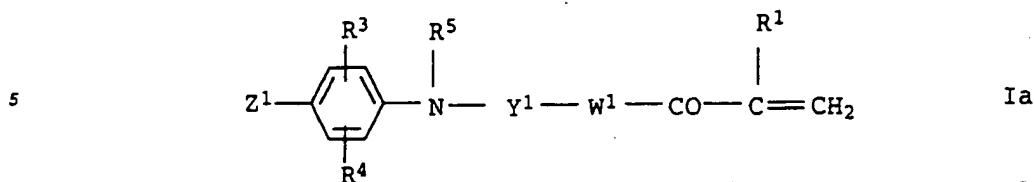
- 45 Aus EP-A 572 898 sind Methin- und Azamethinfarbstoffe tragende Polymerisate mit nichtlinear optischen (=NLO)Eigenschaften bekannt.

Aus der EP-A 590 421 sind Copolymerisate mit nichtlinear optischen Eigenschaften bekannt, die neben Farbstoffseitenketten auch Adamantylreste enthalten.

- 50 Um aus diesen Polymeren NLO-aktive Filme herzustellen, müssen die Seitengruppen im elektrischen Feld orientiert werden. Dies geschieht üblicherweise im Bereich der Glasübergangstemperatur, bei der die Seitengruppen sehr beweglich sind. Durch Abkühlung kann die im elektrischen Feld erzielte Orientierung eingefroren werden. Ein Nachteil der bekannten Polymeren besteht in der zu schnellen Relaxation der orientierten Chromophorseitengruppen, d.h. einem Verlust der Orientierung.

- 55 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, neue Copolymerisate bereitzustellen, die eine hohe Glasübergangstemperatur und damit verbunden eine verbesserte Relaxationsstabilität sowie eine hohe Suszeptibilität 2. Ordnung, d.h. ausgeprägte nichtlinear optische Eigenschaften aufweisen.

Demgemäß wurden die oben bezeichneten chromophorhaltigen Adamantylcopolymere gefunden. Geeignete Farbstoffe in diesen Copolymeren sind beispielsweise solche der Formel Ia



10 wobei

R^3, R^4 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, durch Phenyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_6 -Alkoxy,

15 R^5 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, ein Cycloalkylrest mit 5 - 7 C-Atomen im Ring oder C_3 - C_4 -Alkenyl und

Z^1 eine der folgenden Gruppen

D-N=N-

D-CH=N-

20 D-N=CH-

D-CH=CH-

G=CH-

G=CH-CH=CH-

G=N-

25 bedeuten, in der

D für einen fünfgliedrigen heteroaromatischen Rest mit bis zu drei der Heteroatome Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel steht, wobei dieser Rest durch einen Benzol-, Thiophen-, Pyridin- oder Pyrimidinring anelliert sein kann und

30 G für einen zweiwertigen chinoiden Rest steht, der sich von der Benzol-, Naphthalin-, Pyridin-, Chinolin-, Thiazol-, Benzthiophen-, Triazolopyridin- oder 1,3-Dioxanreihe ableitet.

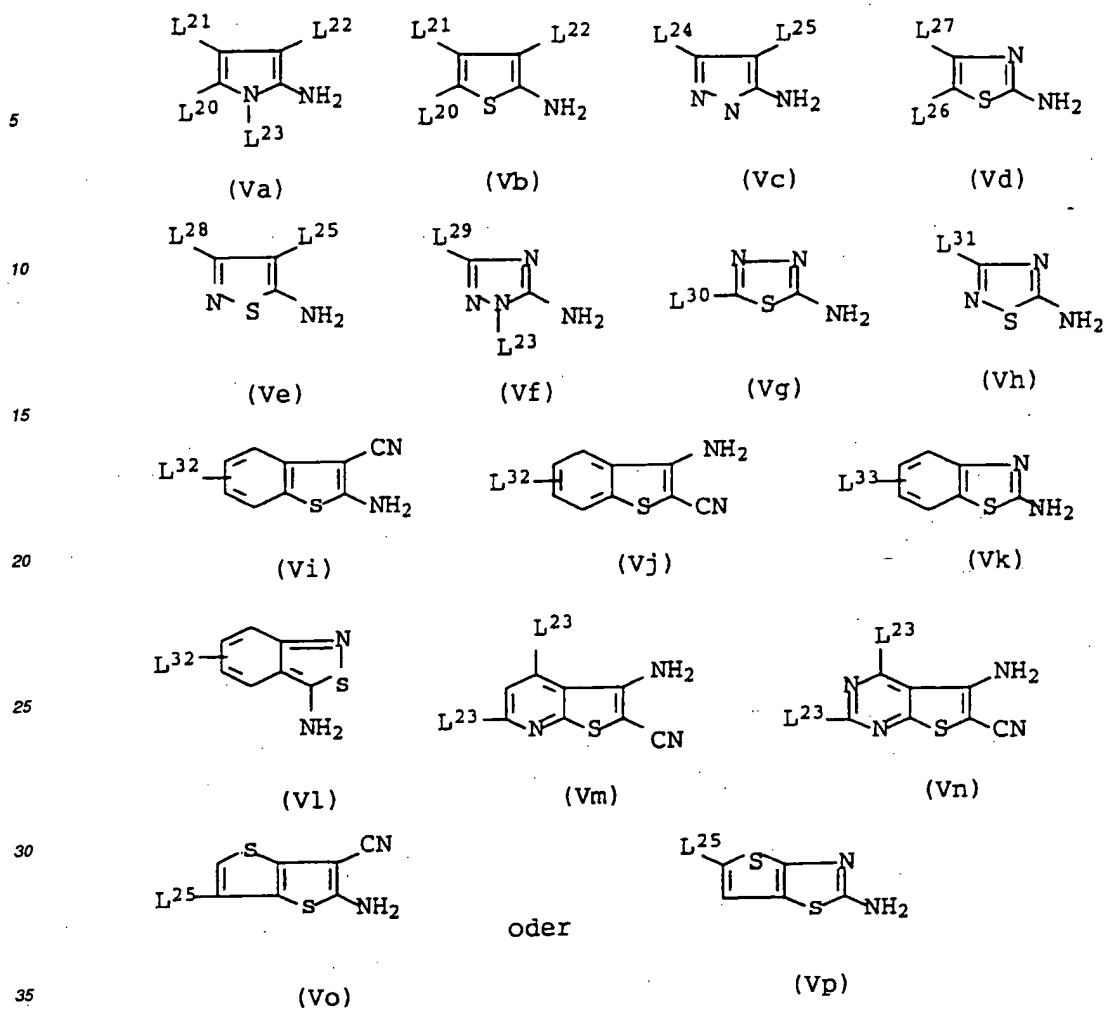
Von den Farbstoffen der Azoreihe (-N=N-), der Methylenaminreihe (-N=CH- oder -CH=N-) und der Vinylreihe (-CH=CH-) sind solche bevorzugt, in denen D ein Rest der Pyrrol-, Furan-, Thiophen-, Pyrazol-, Imidazol-, Oxazol-, Isoxazol-, Thiazol-, Isothiazol-, Triazol-, Oxdiazol-, Thiadiazol-, Benzofuran-, Benzthiophen-, Benzimidazol-, Benzooxazol-, Benzthiazol-, Benzisothiazol-, Pyridothiophen-, Pyrimidinothiophen-, Thienothiophen- oder Thienothiazolreihe ist. Besonders zu nennen sind solche Reste D, die von Aminoheterocyclen der Formeln

40

45

50

55



stammen, worin die Substituenten folgende Bedeutung haben:

40 L^{20} Nitro, Cyano, C_1 - C_6 -Alkanoyl, Benzoyl, C_1 - C_6 -Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl oder einen Rest der Formel $-CH=T$, in der T für den Rest einer CH-aciden Verbindung steht, besonders bevorzugt für L^{20} ist die Gruppe



55 L^{21} Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, Phenyl oder durch C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy oder Hydroxy substituiertes Phenyl, Halogen, Hydroxy, Mercapto, gegebenenfalls durch Phenyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiertes C_1 - C_6 -Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C_1 - C_6 -Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenylthio, C_1 - C_6 -Alkylsulfonyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl,

- L²² Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl oder Nitro,
- L²³ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder Phenyl,
- 5 L²⁴ C₁-C₆-Alkyl oder Phenyl,
- L²⁵ Cyano, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₆-Alkanoyl oder Halogen, sowie gegebenenfalls mit diesen Resten substituierte Phenylreste,
- 10 L²⁶ Nitro, Cyano, C₁-C₆-Alkanoyl, Benzoyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl oder einen Rest der Formel -CH=T,
- L²⁷ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, gegebenenfalls durch Phenyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₄-Alkoxy, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C₁-C₆-Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenylthio, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl,
- 15 L²⁸ Cyano, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C₁-C₆-Alkyl, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C₁-C₆-Alkylthio, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Thienyl, C₁-C₄-Alkylthienyl, Pyridyl oder C₁-C₄-Alkylpyridyl,
- 20 L²⁹ Phenyl oder Pyridyl,
- L³⁰ Trifluormethyl, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, gegebenenfalls durch Phenyl substituiertes C₁-C₈-Alkylthio oder C₁-C₄-Dialkylamino,
- 25 L³¹ C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, 2-Cyanoethylthio oder 2-(C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl)ethylthio,
- L³² Wasserstoff, Nitro oder Halogen und
- 30 L³³ Wasserstoff, Cyano, Nitro oder Halogen bedeuten.

Die Phenylgruppen können ihrerseits auch folgende Substituenten tragen: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen, dabei insbesondere Chlor oder Brom. Die Phenylringe weisen dabei in der Regel 1 bis 3 Substituenten auf.

Alle in den obengenannten Formeln auftretenden Alkyl-, Alkylen- oder Alkenylgruppen können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

35 Reste R³, R⁴, R⁵, L²³, L²⁴, L²⁷, L²⁸, L³⁰ und L³¹ sind z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl oder 2-Methylpentyl.

Reste L²⁸ sind weiterhin z.B. Benzyl oder 1- oder 2-Phenylethyl.

Reste L²¹, L²⁷, L²⁸ und L³⁰ sind weiterhin z.B. Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, Butylthio, Isobutylthio, 40 Pentylthio, Hexylthio, Benzylthio oder 1- oder 2-Phenylethylthio.

Reste L²¹ und L²⁷ sind weiterhin z.B. Phenylthio, 2-Methylphenylthio, 2-Methoxyphenylthio oder 2-Chlorphenylthio.

Reste R³, R⁴, L²¹ und L²⁷ sind weiterhin z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy, Pentyloxy, Isopentyloxy, Neopentyloxy, tert-Pentyloxy, Hexyloxy oder 2-Methylpentyloxy.

Reste L²¹, L²⁵, L²⁷, L³² und L³³ sind weiterhin z.B. Fluor, Chlor oder Brom.

45 Reste L²⁰, L²¹, L²⁶ und L²⁷ sind weiterhin z.B. Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propylsulfonyl, Isopropylsulfonyl, Butylsulfonyl, Isobutylsulfonyl, sec-Butylsulfonyl, Pentylsulfonyl, Isopentylsulfonyl, Neopentylsulfonyl, Hexylsulfonyl, Phenylsulfonyl, 2-Methylphenylsulfonyl, 2-Methoxyphenylsulfonyl oder 2-Chlorphenylsulfonyl.

Reste L²², L²⁵ und L²⁷ sind weiterhin z.B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Isopropoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Isobutoxycarbonyl oder sec-Butoxycarbonyl.

50 Reste R³, R⁴, L²¹ und L²⁷ sind weiterhin z.B. 2-Methoxyethoxy, 2-Ethoxyethoxy, 2- oder 3-Methoxypropoxy, 2- oder 3-Ethoxypropoxy, 2- oder 4-Methoxybutoxy, 2- oder 4-Ethoxybutoxy, 5-Methoxypentyloxy, 5-Ethoxypentyloxy, 6-Methoxyhexyloxy, 6-Ethoxyhexyloxy, Benzylöxy oder 1- oder 2-Phenylethoxy.

Reste L³⁰ sind weiterhin z.B. Dimethylamino, Diethylamino, Dipropylamino, Diisopropylamino, Dibutylamino oder N-Methyl-N-ethylamino.

55 Reste L³¹ sind weiterhin z.B. 2-Methoxycarbonylethylthio oder 2-Ethoxycarbonylethylthio.

Reste R⁵ sind weiterhin z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Allyl oder Methallyl.

Reste L²⁸ sind weiterhin z.B. Phenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2- oder 3-Methylthienyl oder 2-, 3- oder 4-Methylpyridyl.

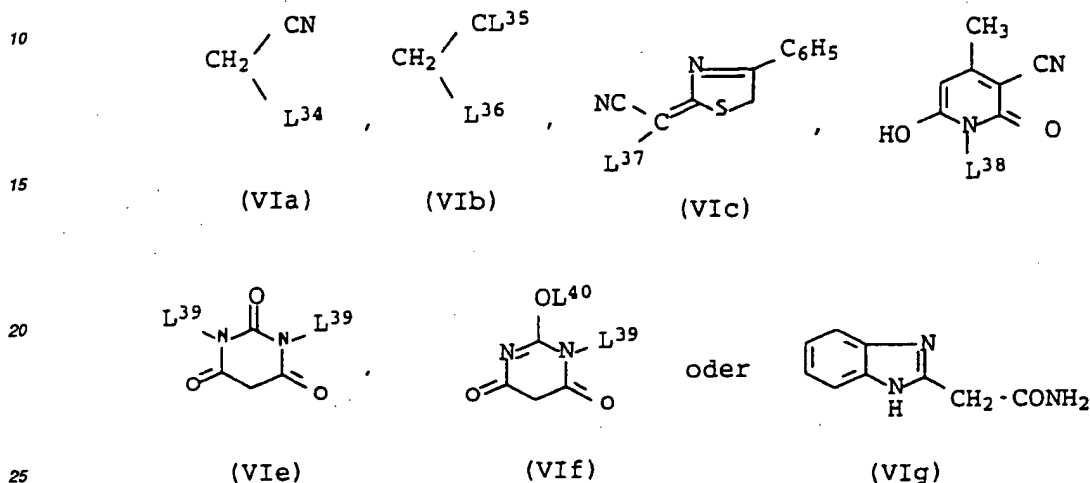
Reste Y¹ sind z.B. (CH₂)₂, (CH₂)₃, (CH₂)₄, (CH₂)₅, (CH₂)₆, (CH₂)₇, (CH₂)₈, (CH₂)₉, (CH₂)₁₀, CH(CH₃)-CH₂.

$\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}(\text{CH}_3)$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{-O-C}_2\text{H}_4$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{-NH-C}_2\text{H}_4$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{-N}(\text{CH}_3)\text{-C}_2\text{H}_4$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O-C}_2\text{H}_4\text{-O-C}_2\text{H}_4$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{-NH-C}_2\text{H}_4\text{-NH-C}_2\text{H}_4$ oder $\text{C}_2\text{H}_4\text{-N}(\text{CH}_3)\text{-C}_2\text{H}_4\text{-N}(\text{CH}_3)\text{-C}_2\text{H}_4$ oder eine chemische Bindung.

Reste W^1 , W^2 und W^3 sind z.B. Sauerstoff, Imino, Methylimino, Ethylimino, Propylimino, Isopropylimino oder Butylimino.

5 Reste L^{20} , L^{25} und L^{26} sind weiterhin z.B. Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Pentanoyl oder Hexanoyl.

Wenn L^{20} oder L^{26} für den Rest -CH=T stehen, worin T sich von einer CH-aciden Verbindung H_2T ableitet, kommen als CH-acide Verbindungen H_2T z.B. Verbindungen der Formel



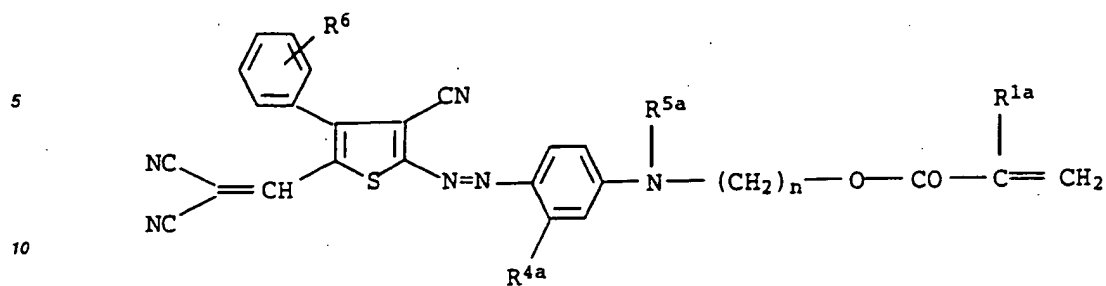
in Betracht, wobei die Struktur VIa besonders bevorzugt ist und

- 30 L^{34} Cyano, Nitro, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkanoyl}$, gegebenenfalls substituiertes Benzoyl, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkylsulfonyl}$, gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl, Carboxyl, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy-carbonyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_4\text{-Alkenyloxy-carbonyl}$, Phenoxycarbonyl, Carbamoyl, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Mono-}$ oder Dialkylcarbamoyl , gegebenenfalls substituiertes Phenylcarbamoyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzthiazol-2-yl, Benzimidazol-2-yl, 5-Phenyl-1,3,4-thiadiazol-2-yl oder 2-Hydroxychinoxalin-3-yl, besonders bevorzugt Cyano,
- 35 L^{35} $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$ oder $\text{C}_3\text{-C}_4\text{-Alkenyloxy}$,
- L^{36} $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy-carbonyl}$, $\text{C}_3\text{-C}_4\text{-Alkenyloxy-carbonyl}$, Phenylcarbamoyl oder Benzimidazol-2-yl,
- 40 L^{37} Cyano, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy-carbonyl}$ oder $\text{C}_3\text{-C}_4\text{-Alkenyloxy-carbonyl}$,
- L^{38} Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$,
- L^{39} Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ oder Phenyl und
- 45 L^{40} $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ bedeuten.

Dabei ist der Rest der sich von Verbindungen der Formel VIa, VIb oder VIc ableitet, worin L^{34} Cyano, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkanoyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy-carbonyl}$ oder $\text{C}_3\text{-C}_4\text{-Alkenyloxy-carbonyl}$, L^{35} $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$ oder $\text{C}_3\text{-C}_4\text{-Alkenyloxy}$, L^{36} $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy-carbonyl}$ oder $\text{C}_3\text{-C}_4\text{-Alkenyloxy-carbonyl}$ und L^{37} Cyano bedeuten, hervorzuheben.

50 Besonders hervorzuheben ist dabei der Rest der sich von Verbindungen der Formel VIa, VIb oder VIc ableitet, worin L^{34} Cyano, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy-carbonyl}$ oder $\text{C}_3\text{-C}_4\text{-Alkenyloxy-carbonyl}$, L^{35} $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$ oder $\text{C}_2\text{-C}_4\text{-Alkenyloxy}$, L^{36} $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy-carbonyl}$ oder $\text{C}_3\text{-C}_4\text{-Alkenyloxy-carbonyl}$ und L^{37} Cyano bedeuten.

Besonders bevorzugt sind Copolymerisate, die als farbstoffhaltiges Monomeres einen Azofarbstoff der folgenden Struktur enthalten:



in der

- 15
- R⁶ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder Hydroxy
- R^{4a} Ethyl oder t-Butyl
- R^{5a} Ethyl oder Butyl
- R^{1a} Wasserstoff oder Methyl und
- 20 n 2 bis 6 bedeutet.

Bevorzugt sind dabei die Polymerisate, in denen

- R⁶ Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy
- 25 R^{4a} Ethyl oder t-Butyl
- R^{5a} Ethyl
- 30 R^{1a} Wasserstoff oder Methyl und
- n 2,3 oder 6 bedeutet.

Von den Farbstoffen der Methinreihe (=CH- oder =CH-CH=CH-) oder Azamethinreihe (=N-) sind solche bevorzugt,

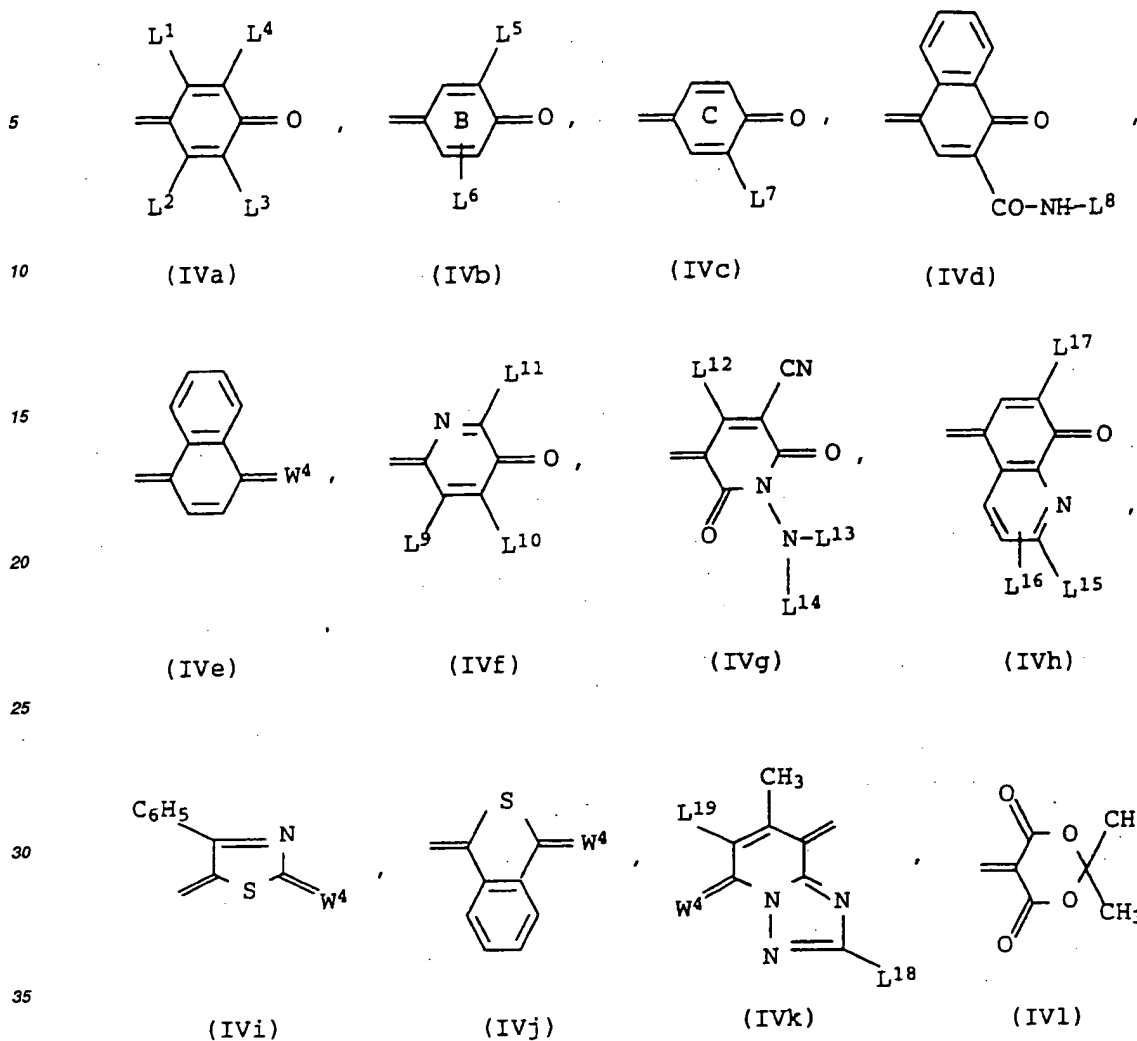
35 in denen G einen Rest der Formel

40

45

50

55



40 bedeutet, worin
die Ringe B und C benzoanelliert sein können und

L¹, L² und L³ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Methyl, Fluor oder Chlor,

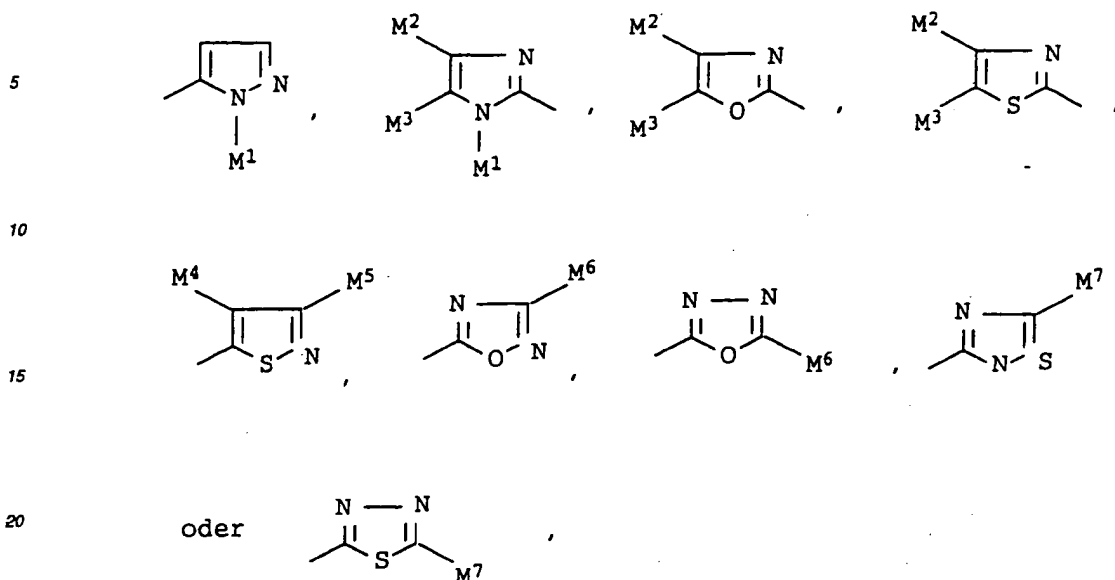
45 L⁴ für Fluor oder Chlor,

L⁵ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, Cyano, C₁-C₄-Alkylsulfonylamino, C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylcarbamoyl oder C₂-C₄-Alkanoylamino,

50 L⁶ für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Cyano, C₁-C₄-Alkylcarbamoyl, C₂-C₄-Alkanoylamino, C₁-C₄-Alkylureido, C₁-C₄-Alkylsulfonyl oder C₁-C₆-Alkoxy-carbonyl,

L⁷ für einen Rest der Formel

55



worin

M¹

die Bedeutung von Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Benzyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Toly,

M²

die Bedeutung von Wasserstoff, Chlor, C₁-C₆-Alkyl, das gegebenenfalls durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, Phenyl, C₁-C₆-Alkoxy, Cyano oder C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, wobei die Alkylgruppe durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann,

M³

die Bedeutung von Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, Cyano, Nitro oder C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, wobei die Alkylgruppe durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, oder M² und M³ zusammen die Bedeutung eines anellierten Benzorings,

M⁴

die Bedeutung von Wasserstoff, Chlor, Cyano, Nitro oder C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, wobei die Alkylgruppe durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann,

M⁵

die Bedeutung von Chlor, C₁-C₆-Alkyl, das gegebenenfalls durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Alkylthio,

M⁶

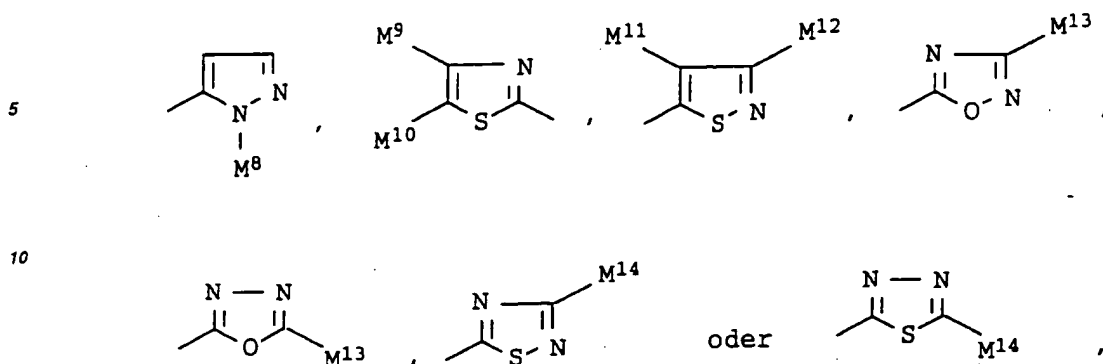
die Bedeutung von C₁-C₆-Alkyl und

M⁷

die Bedeutung von Wasserstoff, Chlor, Cyano, Thiocyanato, C₁-C₆-Alkyl, das gegebenenfalls durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, 2-(C₁-C₂-Alkoxycarbonyl)-ethylthio oder C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, wobei die Alkylgruppe durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, besitzen,

L⁸

für einen Rest der Formel



worin

M⁸

M⁹

M¹⁰

M¹¹

M¹²

M¹³

M¹⁴

L⁹

40

L¹⁰

L¹¹

45

L¹²
L¹³ und L¹⁴

55 L¹⁵

L¹⁶

L¹⁷

L¹⁸

die Bedeutung von C₁-C₆-Alkyl oder Cyclohexyl,

die Bedeutung von Wasserstoff, Chlor, C₁-C₆-Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, wobei die Alkylgruppe durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann,

die Bedeutung von Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Cyano, Nitro oder C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, wobei die Alkylgruppe durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann,

die Bedeutung von Wasserstoff, Chlor, Cyano, Nitro oder C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, wobei die Alkylgruppe durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann,

die Bedeutung von Chlor, C₁-C₆-Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Alkylthio,

die Bedeutung von C₁-C₆-Alkyl und

die Bedeutung von Wasserstoff, Chlor, Cyano, Thiocyanato, C₁-C₆-Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, 2-(C₁-C₂-Alkoxycarbonyl)ethylthio oder C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, wobei die Alkylgruppe durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, besitzen,

für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl oder einen Rest der Formel

-NH-CO-B¹, -NH-CO-OB¹, -NH-CO-NB¹B², -NH-CS-OB¹, -NH-CS-NB¹B², -NH-SO₂-B¹ oder
-NH-SO₂-NB¹B²,

worin

B¹ und B² jeweils die Bedeutung von C₁-C₄-Alkyl besitzen,

Wasserstoff, Fluor oder Chlor oder L⁹ und L¹⁰ einen anellierten Benzoring,

für einen Rest der Formel

-CO-OB¹, -CO-NHB¹, -CO-NH-CO-B¹, -NH-CO-B¹, -NH-CO-OB¹, -NH-CO-NB¹B², -NH-CS-OB¹,
-NH-CS-NB¹B², -NH-SO₂-B¹ oder -NH-SO₂-NB¹B²,

für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, Phenyl, Pyridyl, C₁-C₆-Alkanoyl, C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, C₁-C₆-Alkylsulfonyl, C₅-C₇-Cycloalkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Pyridylsulfonyl, Benzoyl, Pyridylcarbonyl oder Thienylcarbonyl oder L¹³ und L¹⁴ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält,

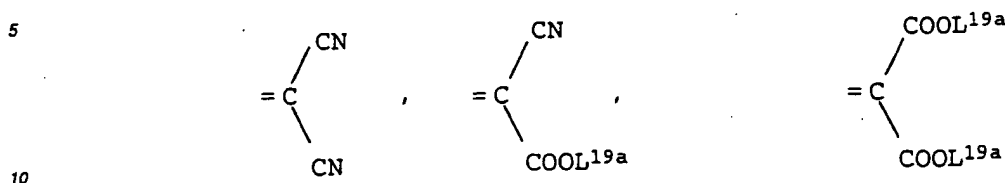
für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl,

für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom,

für Fluor, Chlor oder Brom,

für C₁-C₁₂-Alkyl, das durch ein bis drei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, Phenyl oder Hydroxy,

L¹⁹ für Cyano, Carbamoyl, Carboxyl oder C₁-C₆-Alkoxycarbonyl.
 L^{19a} für C₁-C₆-Alkyl oder C₂-C₄-Alkenyl und
 W⁴ für Sauerstoff oder einen Rest der Formel



15 stehen.

Alle in den obengenannten Formeln auftretenden Alkyl-, Alkylen- oder Alkenylgruppen können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

Reste L⁵, L¹³, L¹⁴, L¹⁵, L¹⁸, L^{19a}, M¹, M², M³, M⁵, M⁶, M⁷, M⁸, M⁹, M¹⁰, M¹², M¹³, M¹⁴, B¹ und B² sind z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl oder 2-Methylpentyl.

20 Reste L¹³, L¹⁴ und L¹⁸ sind z.B. Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl oder Dodecyl (die obigen Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl und Isodecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen - vgl. dazu Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 7, Seiten 215 bis 217, sowie Band 11, Seiten 435 und 436).

Reste M⁶, M⁷, M¹² und M¹⁴ sind z.B. Methylthio, Ethylthio, Propylthio, Isopropylthio, Butylthio, Isobutylthio, Pentylthio, Hexylthio.

25 Reste M², M⁵, M⁷, M⁹, M¹² und M¹⁴ sind z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy, Pentyloxy, Isopentyloxy, Neopentyloxy, tert-Pentyloxy, Hexyloxy oder 2-Methylpentyloxy.

Reste L¹³ und L¹⁴ sind z.B. Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Propylsulfonyl, Isopropylsulfonyl, Butylsulfonyl, Isobutylsulfonyl, sec-Butylsulfonyl, Pentylsulfonyl, Isopentylsulfonyl, Neopentylsulfonyl oder Hexylsulfonyl.

30 Reste L⁵, L⁶, L¹³, L¹⁴, L¹⁹, M², M³, M⁴, M⁹, M¹⁰, M¹¹ und M¹⁴ sind z.B. Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Isopropoxycarbonyl, Butoxycarbonyl, Isobutoxycarbonyl, sec-Butoxycarbonyl, Pentyloxycarbonyl oder Hexyloxycarbonyl.

Reste M², M³, M⁴, M⁷, M⁹, M¹⁰, M¹¹ und M¹⁴ sind z.B. 2-Methoxyethoxycarbonyl, 2-Ethoxyethoxycarbonyl, 3,6-Dioxaheptyloxycarbonyl oder 3,6-Dioxaoctyloxycarbonyl.

35 Reste M⁷ und M¹⁴ sind z.B. 2-Methoxycarbonylethylthio oder 2-Ethoxycarbonylethylthio.

Reste L¹³ und L¹⁴ sind z.B. Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

Reste L¹³ und L¹⁴ sind z.B. Formyl, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Pentanoyl oder Hexanoyl.

Reste L⁵ sind z.B. Methylsulfonylamino, Ethylsulfonylamino, Propylsulfonylamino, Isopropylsulfonylamino oder Butylsulfonylamino.

40 Reste L⁵ und L⁶ sind z.B. Methylcarbamoyl, Ethylcarbamoyl, Propylcarbamoyl, Isopropylcarbamoyl, Butylcarbamoyl, Acetylamino, Propionylamino oder Butyrylamino.

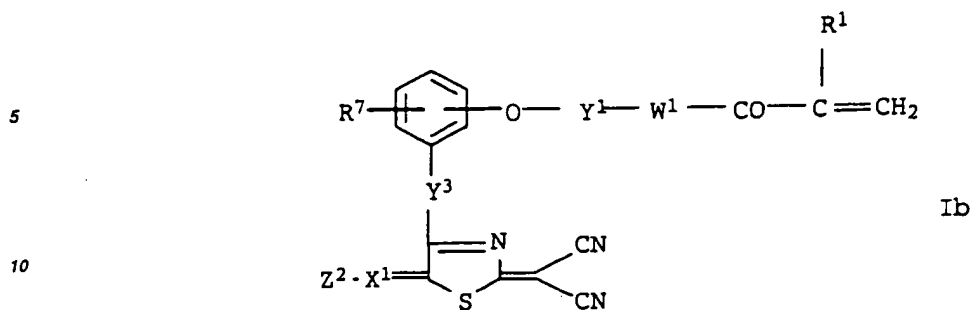
Reste L⁶ sind z.B. Methylureido, Ethylureido, Propylureido, Isopropylureido, Butylureido, Methylsulfamoyl, Ethylsulfamoyl, Propylsulfamoyl, Isopropylsulfamoyl oder Butylsulfamoyl.

45 Reste M², M⁵, M⁷, M⁹, M¹², M¹⁴ und L¹⁸ sind z.B. 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2- oder 3-Propoxypropyl, 2- oder 4-Methoxybutyl oder 2- oder 4-Ethoxybutyl.

Reste L¹⁸ sind z.B. 2- oder 3-Butoxypropyl, 2- oder 4-Butoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 4,8-Dioxadecyl, 3,6,8-Trioxadecyl oder 3,6,9-Trioxaundecyl.

50 Wenn L¹³ und L¹⁴ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält, bedeuten, so können dafür z.B. Pyrrolidinyl, Piperidinyl, Morpholinyl, Piperazinyl oder N-(C₁-C₄-Alkyl)-piperazinyl in Betracht kommen.

Als weitere geeignete Farbstoffe können die erfindungsgemäßen Copolymerisate solche der allgemeinen Formel Ib enthalten



15 in der

Y^3 eine chemische Bindung, O, S, SO_2 oder NR^5 ,

X^1 -CH=, -N= oder -CH=CH-CH= und

20 Z^2 sich von einem Ringsystem aus der Benzol-, Naphthalin-, Indol-, Chinolin-, Thiazol- oder Thiophenreihe ableitet und

R^7 Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, OH, NR^8R^9 , CN, NO_2 , Halogen oder CHO bedeuten.

Y^3 ist bevorzugt Sauerstoff oder eine chemische Bindung, besonders bevorzugt eine chemische Bindung.

30 Z^2 leitet sich bevorzugt von einem Ringsystem aus der Anilin-, Aminonaphthalin-, Aminothiazol oder Aminothiophenreihe ab, besonders bevorzugt aus der Anilinreihe.

Besonders bevorzugt ist Z^2 ein Anilinrest der Formel



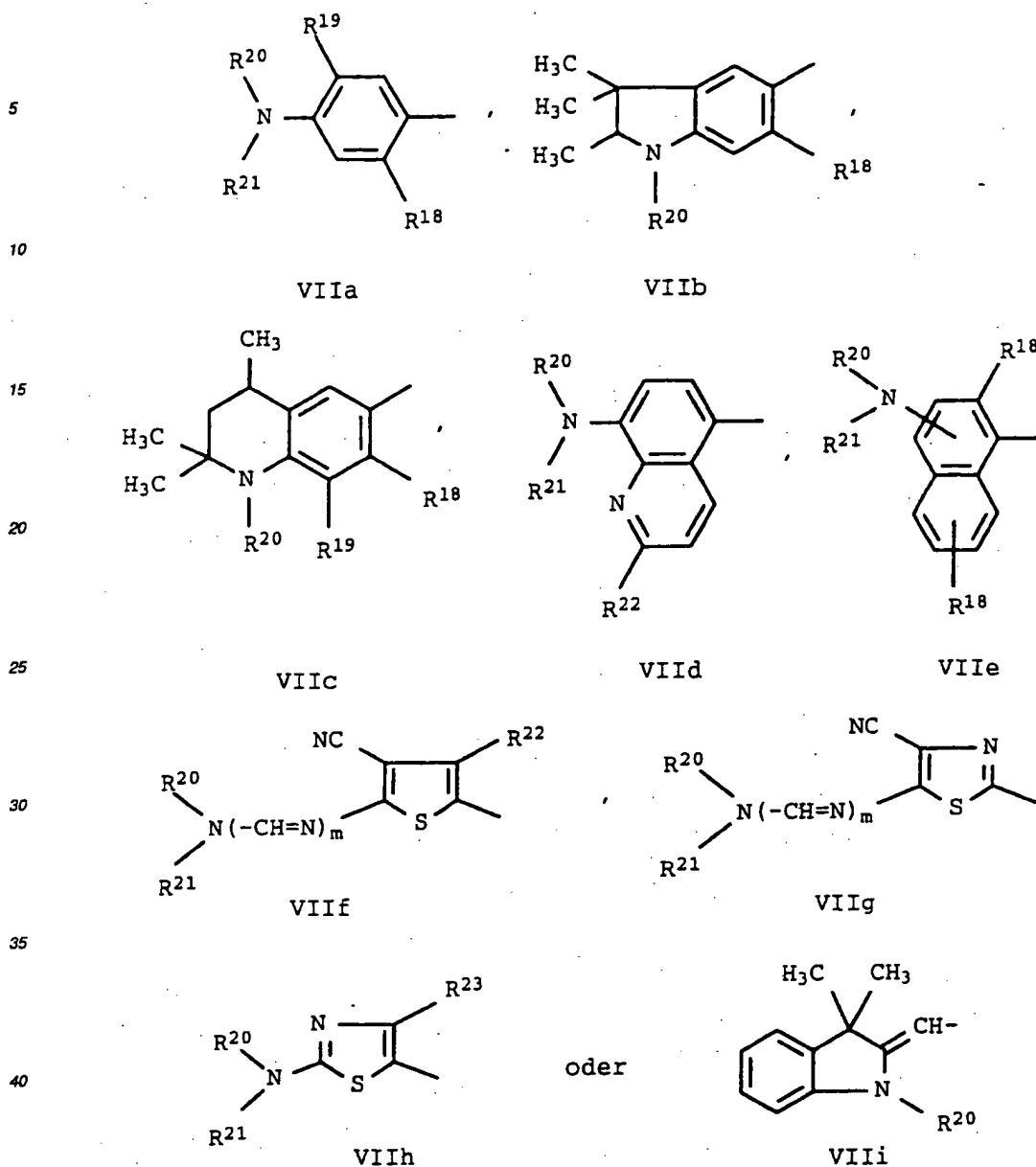
wobei

45 R^8, R^9 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, Phenyl oder C_1 - C_6 -alkoxysubstituiertes Phenyl, wobei die Reste R^8 und R^9 auch zu einem Ring geschlossen sein können oder eine vernetzungsfähige Gruppe und

R^{10}, R^{11} Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, Cyano, Halogen oder NO_2 bedeuten.

50 Weitere besonders geeignete Reste Z^2 sind z.B. solche der Formel VIIa bis VIIi

55



worin

m für 0 oder 1,

R¹⁸ für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, Methoxy, Ethoxy, C₁-C₄-Alkylsulfonylamino, C₁-C₄-Mono- oder Dialkylaminosulfonylamino oder den Rest -NHCOR²⁴ oder -NHCO₂R²⁴, wobei R²⁴ die Bedeutung von Phenyl, Benzyl, TolyI oder C₁-C₈-Alkyl, das gegebenenfalls durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen ist, besitzt,

R¹⁹ für Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Ethoxy,

R²⁰ und R²¹ gleich oder verschieden sind und jeweils für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, das gegebenenfalls substituiert

tiert ist und durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C₃-C₄-Alkenyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder TolyI oder zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom für einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält,

5

R²² für Halogen oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl und

R²³ für Wasserstoff, Halogen, C₁-C₁₀-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Benzyl, Cyclohexyl, Thienyl, Hydroxy oder C₁-C₁₀-Monoalkylamino stehen.

10

Alle in den obengenannten Formeln auftretenden Alkyl- und Alkenylgruppen können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

Wenn in den obengenannten Formeln substituierte Alkylgruppen auftreten, so können als Substituenten, sofern nicht anders vermerkt, z.B. Cyano, Phenyl, TolyI, Hydroxy, C₁-C₆-Alkanoyloxy, Acryloyloxy, Methacryloyloxy, C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl, C₁-C₄-Alkylaminocarbonyloxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyloxy, wobei im letzten Fall die Alkoxygruppe durch Phenyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein kann, in Betracht kommen. Sie weisen in der Regel dann 1 oder 2 Substituenten auf.

Wenn in den obengenannten Formeln substituierte Phenylgruppen auftreten, so können als Substituenten z.B. Halogen, C₁-C₄-Alkyl, Hydroxy oder C₁-C₄-Alkoxy in Betracht kommen. Sie weisen in der Regel dann 1 bis 3 Substituenten auf.

Geeignete Reste R¹⁸, R²⁰, R²¹, R²³ und R²⁴ sind z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl oder Isodecyl (die Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl und Isodecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen - vgl. dazu Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol., A1, Seiten 290 bis 293, sowie Vol. A 10, Seiten 284 und 285).

Reste R¹⁸, R²⁰, R²¹ und R²⁴ sind weiterhin z.B. 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- oder 3-Methoxypropyl, 2- oder 3-Ethoxypropyl, 2- oder 3-Propoxypropyl, 2- oder 3-Butoxypropyl, 2- oder 4-Methoxybutyl, 2- oder 4-Ethoxybutyl, 2- oder 4-Butoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, oder 4,8-Dioxadecyl.

Reste R²⁰ und R²¹ sind weiterhin z.B. Benzyl, 2-Methylbenzyl oder 1- oder 2-Phenylethyl.

Reste R²³ sind weiterhin z.B. Phenyl, 2-, 3- oder 4-Methylphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Propylphenyl, 2-, 3- oder 4-Isopropylphenyl, 2-, 3- oder 4-Butylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Ethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Isobutoxyphenyl, 2,4-Dimethoxyphenyl, 2-, 3- oder 4-Chlorphenyl, 2,4-Dichlorphenyl oder 2-, 3- oder 4-Hydroxyphenyl.

Reste R²⁰ und R²¹ sind weiterhin z.B. 2-Cyanoethyl, 2- oder 3-Cyanopropyl, 2-Acetyloxyethyl, 2- oder 3-Acetyloxypropyl, 2-Isobutyryloxyethyl, 2- oder 3-Isobutyryloxypropyl, 2-Methoxycarbonylethyl, 2- oder 3-Methoxycarbonylpropyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2- oder 3-Ethoxycarbonylpropyl, 2-Dimethylaminocarbonyloxyethyl, 2-Diethylaminocarbonyloxyethyl, 2- oder 3-Dimethylaminocarbonyloxypropyl, 2- oder 3-Diethylaminocarbonyloxypropyl, 2-Methoxycarbonyloxyethyl, 2- oder 3-Methoxycarbonyloxypropyl, 2-Ethoxycarbonyloxyethyl, 2- oder 3-Ethoxycarbonyloxypropyl, 2-Butoxycarbonyloxyethyl, 2- oder 3-Butoxycarbonyloxypropyl, 2-(2-Phenylethoxycarbonyloxy)ethyl, 2- oder 3-(2-Phenylethoxycarbonyloxy)propyl, 2-(2-Ethoxyethoxycarbonyloxy)ethyl, 2- oder 3-(2-Ethoxyethoxycarbonyloxy)propyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 2-Hydroxybutyl, 4-Hydroxybutyl, 5-Hydroxypentyl, 6-Hydroxyhexyl, 7-Hydroxyheptyl, 8-Hydroxyoctyl, 2-Acryloyloxyethyl, 2-Methacryloyloxyethyl, 2- oder 3-Acryloyloxypropyl, 2- oder 3-Methacryloyloxypropyl, 2- oder 4-Acryloyloxybutyl, 2- oder 4-Methacryloyloxybutyl, 5-Acryloyloxypropyl, 5-Methacryloyloxypropyl, 6-Acryloyloxyhexyl, 6-Methacryloyloxyhexyl, 7-Acryloyloxyheptyl, 7-Methacryloyloxyheptyl, 8-Acryloyloxyoctyl, 8-Methacryloyloxyoctyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Allyl oder Methallyl.

Reste R¹⁸ sind z.B. Methylsulfonylamino, Ethylsulfonylamino, Propylsulfonylamino, Isopropylsulfonylamino, Butylsulfonylamino, Mono- oder Dimethylaminosulfonylamino, Mono- oder Diethylaminosulfonylamino, Mono- oder Dipropylaminosulfonylamino, Mono- oder Diisopropylaminosulfonylamino, Mono- oder Dibutylaminosulfonylamino oder (N-Methyl-N-ethylaminosulfonyl)amino.

Reste R²³ sind weiterhin, wie auch Reste R²², z.B. Fluor, Chlor oder Brom.

Reste R²³ sind weiterhin z.B. Benzyl, 2-Methylbenzyl, 2,4-Dimethylbenzyl, 2-Methoxybenzyl, 2,4-Dimethoxybenzyl, Methylamino, Ethylamino, Propylamino, Isopropylamino, Butylamino, Pentylamino, Hexylamino, Heptylamino, Octylamino oder 2-Ethylhexylamino.

Wenn R²⁰ und R²¹ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls weiter Heteroatome aufweist, bedeuten, so können dafür z.B. Pyrrolidinyl, Piperidinyl, Morpholinyl, Piperazinyl oder N-(C₁-C₄-Alkyl)piperazinyl in Betracht kommen.

Besonders bevorzugt sind Methinfarbstoffe der Formel Ib, in der R²² sich von einem Rest der Formel VIIa, VIIb, VIIc oder VIId ableitet.

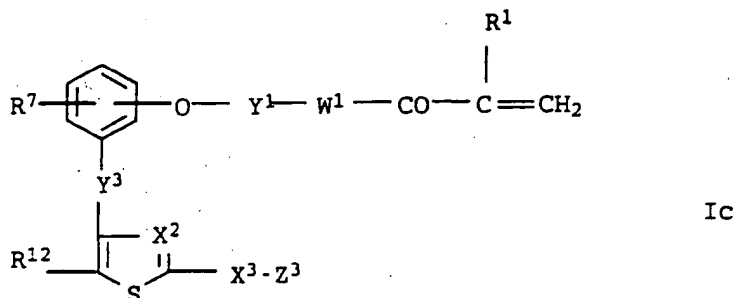
Von besonderem Interesse sind Farbstoffe der Formel Ib, in der Z² sich von einer Komponente aus der Anilinreihe ableitet, dabei insbesondere Reste der Formel VIIa.

Als weitere geeignete Farbstoffe können die erfindungsgemäßen Copolymerisate solche der allgemeinen Formel Ic enthalten

5

10

15

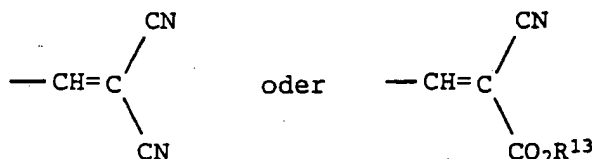


in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

20

R¹² Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, OH, NR⁸R⁹, CN, NO₂, Halogen, CHO,

25



30

R¹³ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl oder Benzyl,

35

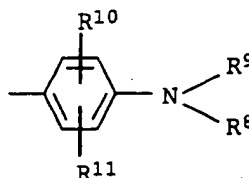
X² N, CH, C-CN, C-NO₂ oder C-CO₂R¹³

X³ -N=N-, -CH=N-, -N=CH- oder -CH=CH- und

40

Z³ ein heteroaromatisches Ringsystem oder

45



50

Als Reste R⁸ und R⁹ kommen dabei neben Wasserstoff beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, Methylpentyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Phenyl, Methoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Propoxyphenyl, Isopropoxyphenyl, Butoxyphenyl, Isobutoxyphenyl, sec-Butoxyphenyl, tert-Butoxyphenyl, Pentoxyphenyl oder Hexoxyphenyl in Betracht.

Weiterhin können R⁸ und R⁹ miteinander verbunden sein und zusammen mit dem N-Atom eine Pyrrolidin- oder Piperidingruppe bilden.

Weiterhin können R⁸ und R⁹ vernetzungsfähige Gruppen sein wie beispielsweise Acryloyl, Vinyl, Methacryloyl, Oxiranyl, Thiiranyl oder eine Hydroxyalkylgruppe, wobei diese reaktive Gruppen auch über einen bis zu 10 C-Atome

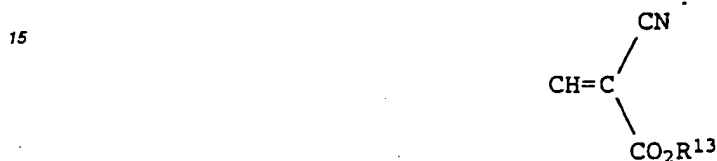
langen Alkylenspacer mit dem Stickstoffatom verbunden sein können.

Als Reste R^{10} und R^{11} kommen neben Wasserstoff beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyano, Fluor, Chlor oder NO_2 in Betracht.

5 Als Reste R^{12} kommen neben Wasserstoff beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, sec-Pentyl, tert-Pentyl, Neopentyl, Hexyl, 2-Ethylhexyl oder Octyl in Betracht.

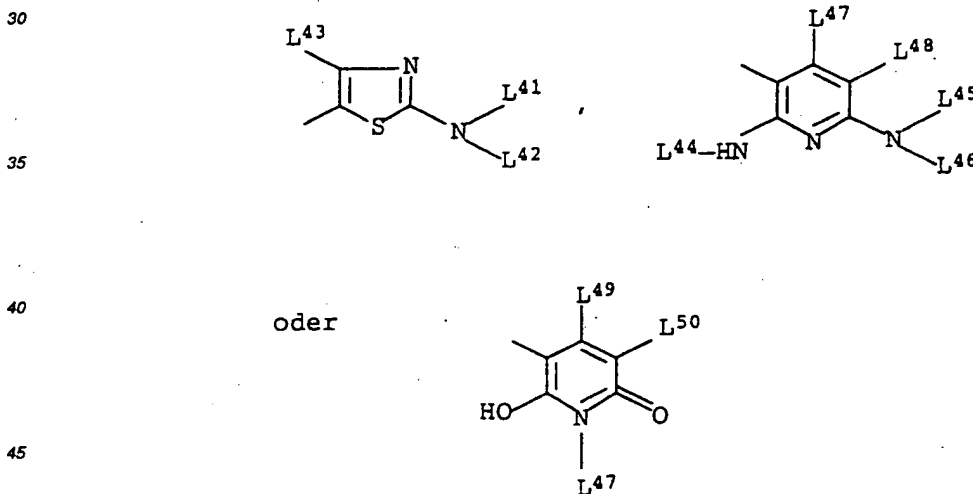
Weitere Reste R^{12} sind beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Methylcyclopentyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy, Pentyloxy, Isopentyloxy, Neopentyloxy, tert-Pentyloxy, Hexyloxy, 2-Methylpentyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Nonyloxy oder Decyloxy.

10 Weitere Reste R^{12} sind beispielsweise OH, Methylamino, Ethylamino, Propylamino, Isopropylamino, Butylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Dipropylamino, Diisopropylamino, Dibutylamino, Cyan, Nitro, Fluor, Chlor, CHO oder Reste



Als Reste R^{13} kommen neben Wasserstoff beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Methylpentyl, Hexyl, Cyclopentyl, Methylcyclopentyl, Cyclohexyl, 25 Cycloheptyl, Phenyl, durch die hiergenannten Alkylgruppen oder entsprechende Alkoxygruppen substituiertes Phenyl oder Benzyl in Betracht.

Z^3 kann ein heteroaromatisches Ringsystem sein wie beispielsweise



bedeuten, worin

L^{41} und L^{42}

55

gleich oder verschieden sind und jeweils Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, das durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C_5 - C_7 -Cycloalkyl oder C_3 - C_6 -Alkenyl,

L^{43}

Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Thienyl,

	L ⁴⁴ , L ⁴⁵ , L ⁴⁶	gleich oder verschieden sind und jeweils gegebenenfalls substituiertes C ₁ -C ₁₂ -Alkyl, das durch 1 bis 3 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann,
5		C ₅ -C ₇ -Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, C ₃ -C ₆ -Alkenyl, gegebenenfalls substituiertes Benzoyl, C ₁ -C ₆ -Alkanoyl, C ₁ -C ₆ -Alkylsulfonyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenylsulfonyl oder L ³⁸ und L ³⁹ zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoff einen 5- oder 6-gliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält,
10	L ⁴⁷	Wasserstoff oder C ₁ -C ₆ -Alkyl,
	L ⁴⁸	Cyano, Carbamoyl oder Acetyl,
	L ⁴⁹	Wasserstoff oder C ₁ -C ₆ -Alkyl, und
15	L ⁵⁰	Cyano, Carbamoyl oder Acetyl

bedeuten.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Copolymerisate, in denen das Farbstoff-Monomere Ic eine der folgenden Strukturen aufweist:

25

30

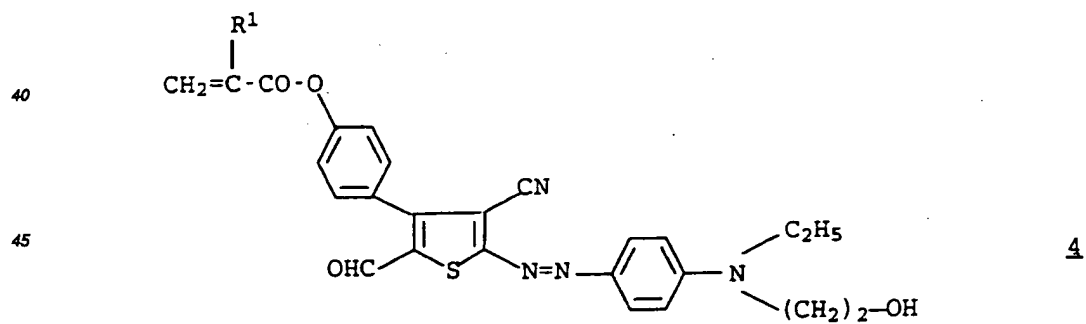
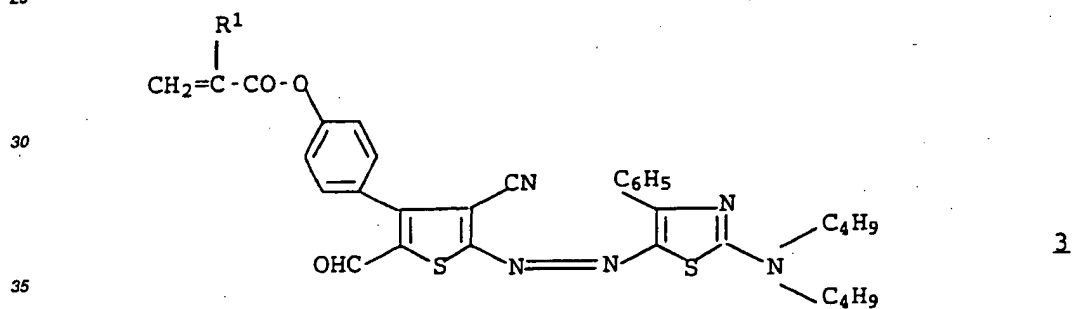
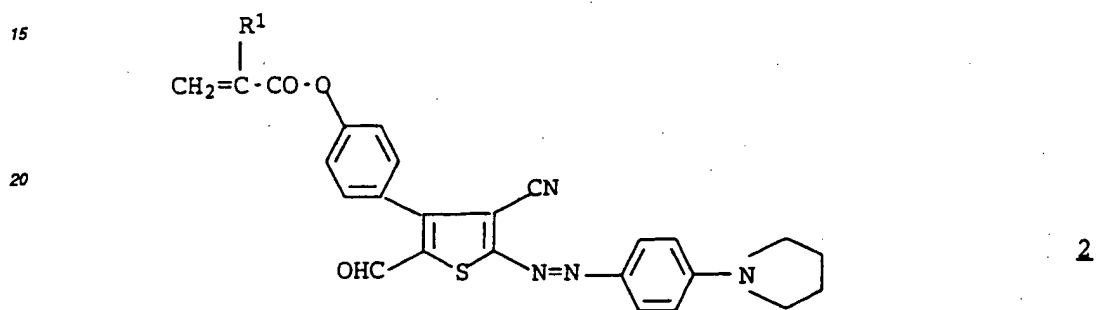
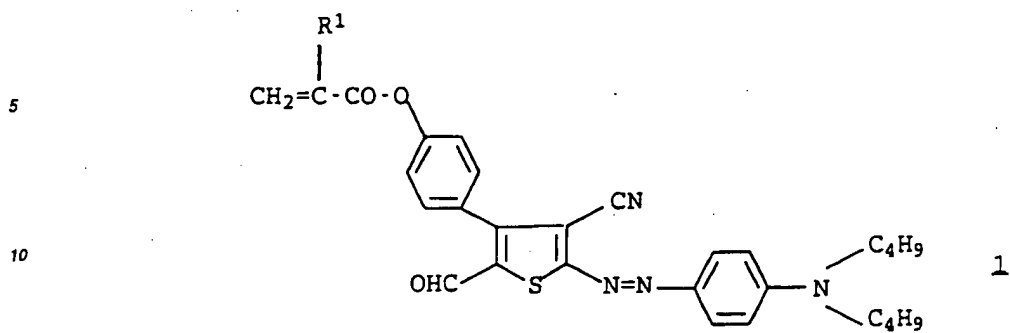
35

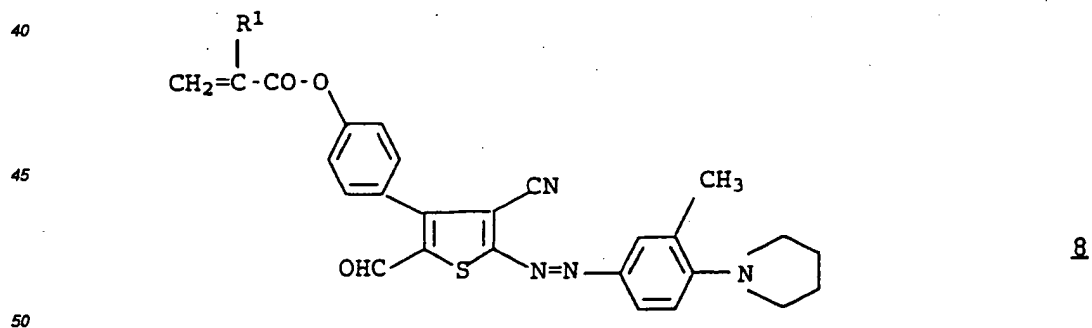
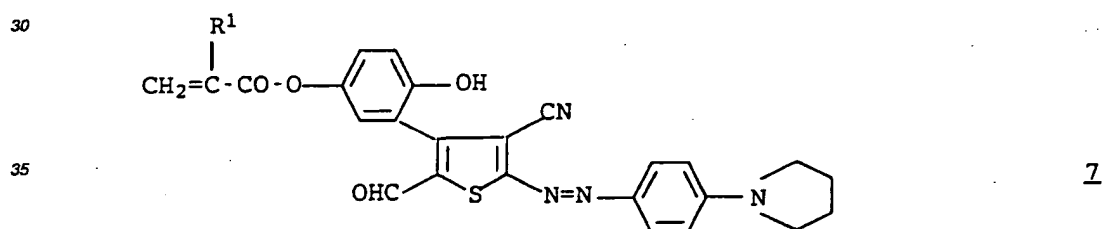
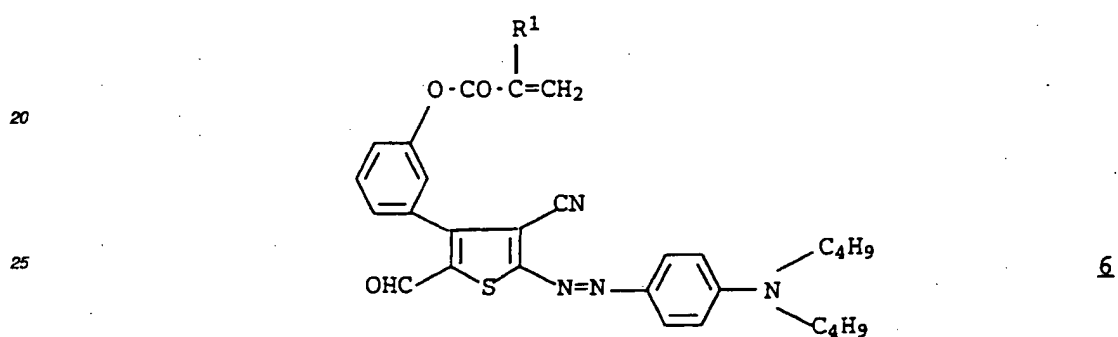
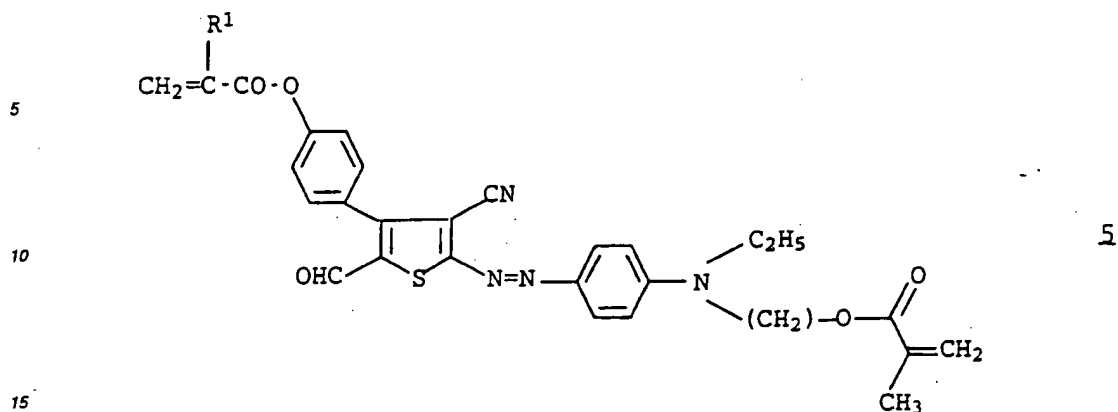
40

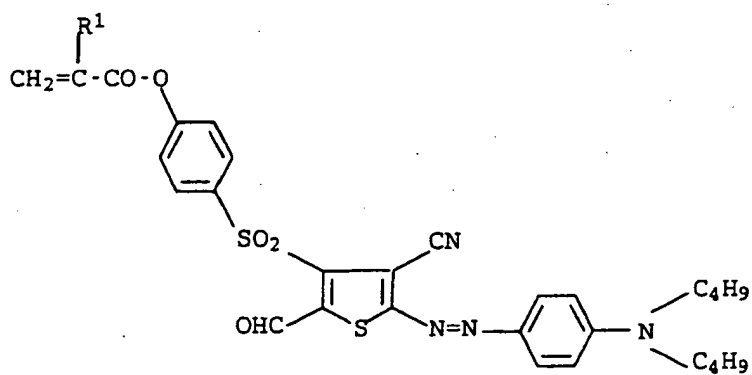
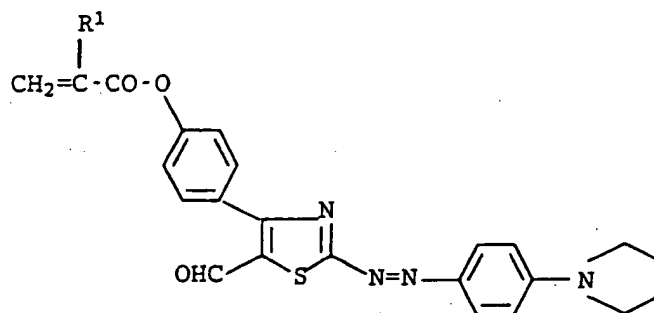
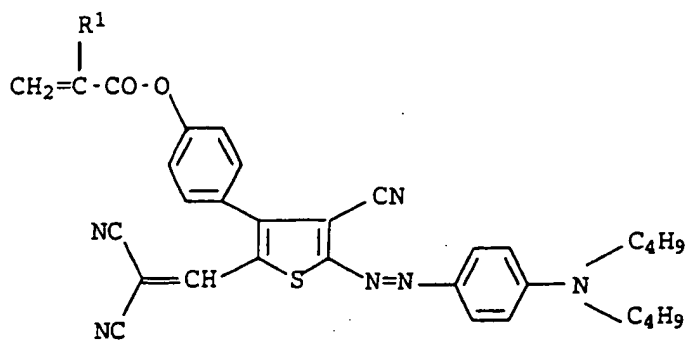
45

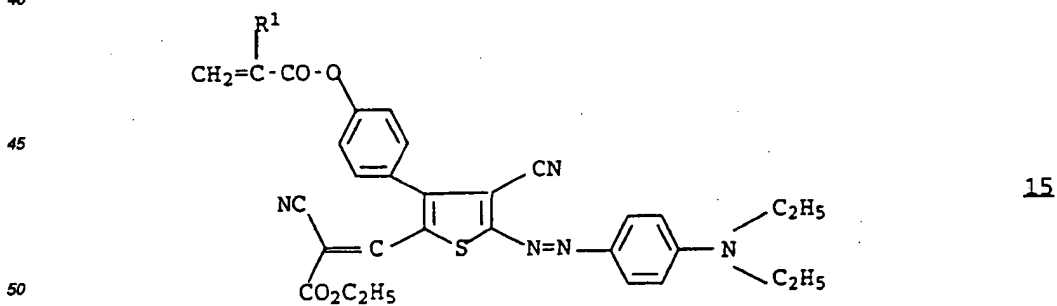
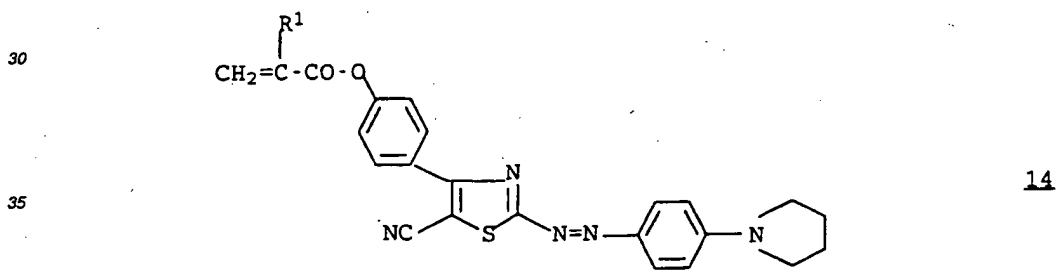
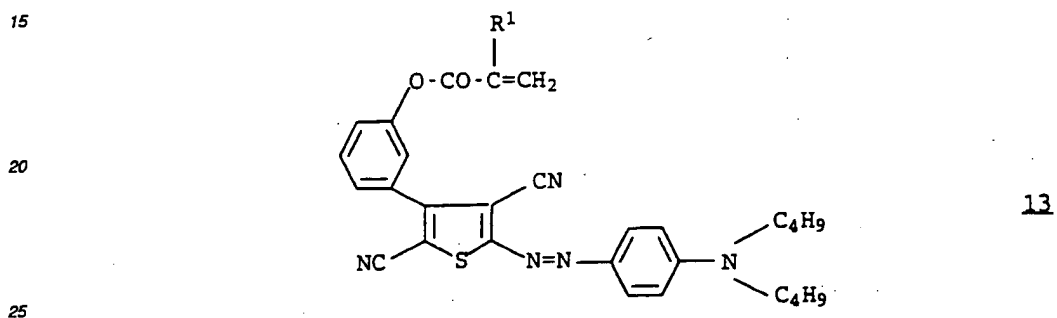
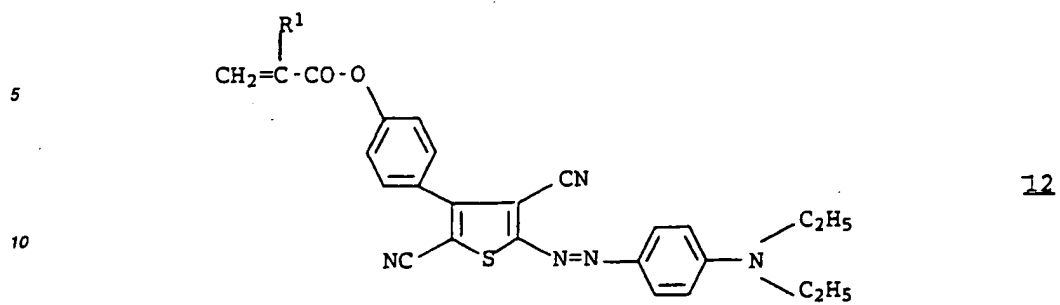
50

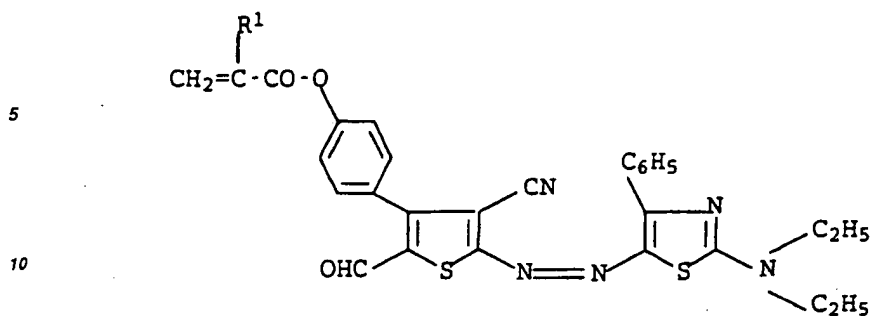
55



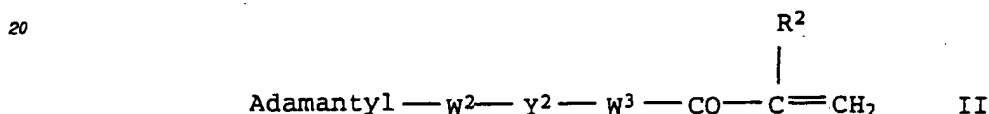








15 Neben den NLO-Farbstoffen ist das Monomere II, welches in der Seitenkette den Adamantylrest trägt, wesentlicher Bestandteil der erfindungsgemäßen Copolymere.

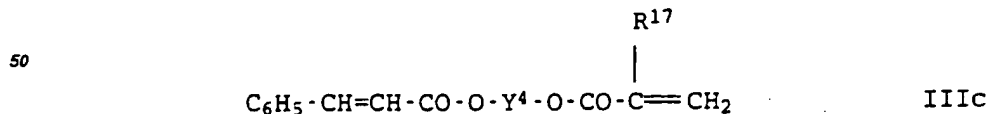
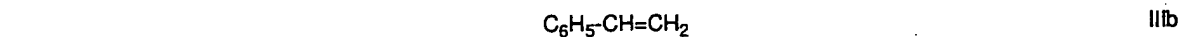
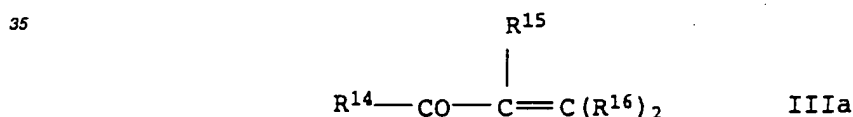


Dabei kommen für Y^2 die gleichen Gruppen wie für Y^1 und für W^2 und W^3 die gleichen Gruppen wie für W^1 in Betracht. Eine bevorzugte Gruppe W^2 - Y^2 ist dabei die chemische Bindung.

Bevorzugte Reste W^2 und W^3 sind Sauerstoffatome.

30 Bevorzugte Reste R^2 sind Wasserstoff und Methyl.

Neben den Monomeren I und II können die erfindungsgemäßen Polymerisate noch weitere radikalisch polymerisierbare Monomere III enthalten. Bevorzugte Comonomere sind die Monomeren IIIa, IIIb und IIIc:



55 enthalten sind, in denen

R^{14} Hydroxy, C_1 - C_6 -Alkoxy, trideut riertes Methoxy, 2,3-Epoxypropoxy, Phenoxy, Amino oder C_1 - C_4 -Mono- oder Dialkylamino,

R¹⁵, R¹⁷ ein Rest der Definition von R¹,

R¹⁶ Wasserstoff oder Deuterium,

5 Y⁴ ein Rest der Definition von Y¹, jedoch keine chemische Bindung

bedeuten.

Geeignete Reste R¹⁴ sind beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy, Pentyloxy, Isopentyloxy, Neopentyloxy, tert.-Pentyloxy, Hexyloxy oder 2-Methylpentyloxy. Weitere geeignete Reste R¹⁴ sind Methylamino, Ethylamino, Propylamino, Isopropylamino, Butylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Dipropylamino, Diisopropylamino, Dibutylamino oder N-Methyl-N-Ethylamino.

Bevorzugt sind Comonomere der Formel IIIa, in der R¹⁴ gleich C₁-C₄-Alkoxy, R¹⁵ gleich Wasserstoff oder Methyl und R¹⁶ gleich Wasserstoff sind.

Als Brückenglieder Y⁴ in Formel IIIc sind die gleichen Gruppen geeignet wie für Y¹ beschrieben, jedoch keine chemische Bindung.

Als Reste R¹⁷ eignen sich besonders Wasserstoff und Methyl.

Bevorzugte Polymerisate enthalten die verschiedenen Monomeren in den folgenden Anteilen:

Monomer der Formel I: 4 bis 50 mol-%, besonders bevorzugt 8-25 mol-%
 20 Monomer der Formel II 50 bis 96 mol-%, besonders bevorzugt 75-92 mol-%
 Monomer der Formel III 0 bis 30 mol-%, besonders bevorzugt 0-15 mol-%,

jeweils bezogen auf das Polymerisat.

Das mittlere Molekulargewicht der Polymerisate beträgt bevorzugt 1500 bis 50 000, besonders bevorzugt 2000 bis 25000.

Die Herstellung der neuen Polymerisate kann nach an sich bekannten Methoden, wie sie z.B. in J. Polymer Sci. (loc. cit.) beschrieben sind, erfolgen.

Zweckmäßig setzt man ein chromophorhaltiges Monomeres der Formel I mit einem adamantylenthaltend in Monomeren der Formel II und gegebenenfalls weiterer Monomeres III im oben genannten Molverhältnis in einem inerten Lösungsmittel (z.B. Toluol oder Xylol) in Gegenwart eines Radikalstarters (z.B. Azo-bis-isobutyronitril) um.

Die Farbstoffmonomeren I sind z.T. bekannt. Die Azofarbstoffe können nach den beispielsweise in EP-201 896, DE-A 3 108 077, US-A 4 843 153 und GB-A 1 546 803 sowie in der älteren deutschen Patentanmeldung 44 12 983.1 genannten Methoden erhalten werden. Die Methin- oder Azamethinfarbstoffe können nach den beispielsweise in der EP-A 416 434, EP-A 449 109, EP-A 479 068, EP-A 479 076, EP-A 480 252, DE-A 41 14 456, DE-A 41 34 805 oder 35 DE-A 44 14 882 beschriebenen Methoden erhalten werden.

Die erfindungsgemäßen chromophortragenden Polymerisate eignen sich in vorteilhafter Weise zur Anwendung in nichtlinear optischen Systemen (siehe z.B. Chemistry and Industry, 1. Oktober 1990, Seiten 600 bis 608).

Insbesondere ist hierbei die Eignung der Polymeren in der Nachrichtentechnik, in elektrooptischen Modulatoren (z.B. Mach-Zehnder-Interferometer), in optischen Schaltern, bei der Frequenzmischung oder in Wellenleitern hervorzuheben.

Die Herstellung von Schichten, die die erfindungsgemäßen Polymerisate enthalten, erfolgt dabei in an sich bekannter Weise, z.B. durch Naßbeschichtung (Spincoating) mit einer 5 bis 15 gew.-%igen Lösung des Polymerisats in einem Lösungsmittel (z.B. Tetrachlorethan, Chlorbenzol, Cyclohexanon, Diglyme, N-Methylpyrrolidon).

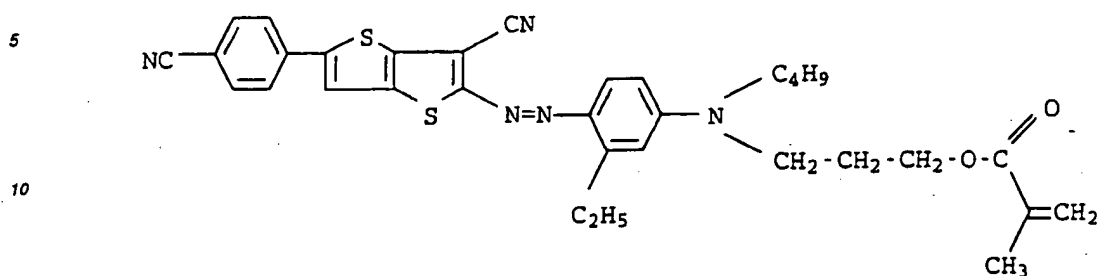
Bei geeignetem Substitutionsmuster (z.B. Epoxystruktur) können die neuen Polymerisate auch photochemisch, 45 thermisch oder durch Einwirkung von Elektronenstrahlen vernetzt werden.

Die neuen Polymerisate zeichnen sich durch gute Verarbeitbarkeit zu dünnen Schichten, hohe Reinheit, enge Molekulargewichtsverteilung, gute Orientierung im elektrischen Feld, gute Langzeitstabilität, hohe Glasstufen sowie einen hohen elektrooptischen Koeffizienten aus.

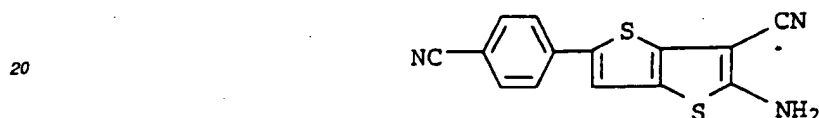
50

55

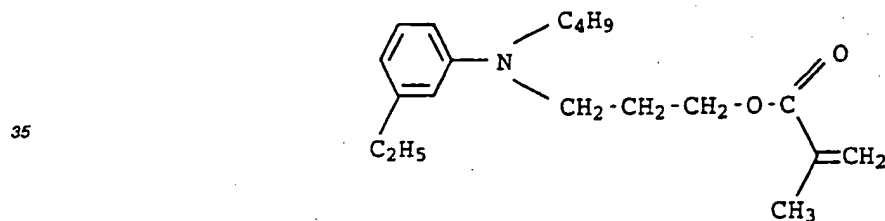
Beispiel 1



74,2 g (0,264 mol) der Verbindung der Formel



(Die Herstellung der Verbindung ist in der deutschen Patentanmeldung 4 339 712.3 beschrieben) wurden in 475 ml Eisessig/Ameisensäure (1/1; vol/vol) suspendiert. Bei 5°C wurden 99,3 g (0,317 mol) Nitrosylschwefelsäure innerhalb einer Stunde zugetropft. Anschließend wurde die Mischung 5 Stunden bei 5°C gerührt und dann bei 10°C in eine Lösung aus 120 g (0,396 mol) der Verbindung der Formel



(Herstellung der Verbindung ist der älteren deutschen Patentanmeldung 19521503.6 beschrieben) 6,34 g (0,066 mol) Amidosulfonsäure und 475 ml Eisessig gegeben.

Die Mischung wurde anschließend auf 5,3 l Eiswasser gegossen und über Nacht gerührt. Der entstandene Farbstoff wurde abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und bei 50°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

45 Die Reinigung erfolgte durch Chromatographie an Kieselgel und durch anschließende Umkristallisation aus Toluol.

Schmp.: 162°C

$\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_2\text{CH}_2)$: 582 nm

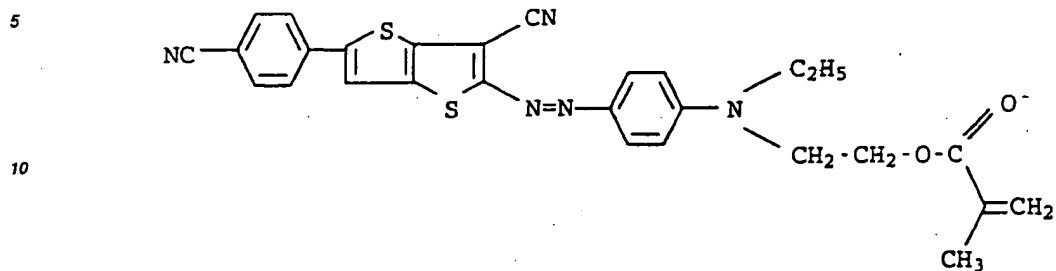
$\mu_{\text{g}}\beta_0$: $1400 \cdot 10^{-80} \text{ C}^2 \cdot \text{m}^4/\text{V}^2$

50

Analog Beispiel 1 werden folgende Farbstoffe hergestellt

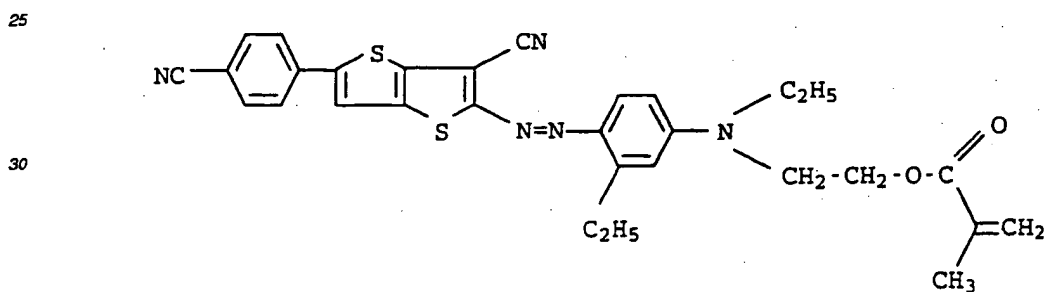
55

Beispiel 2



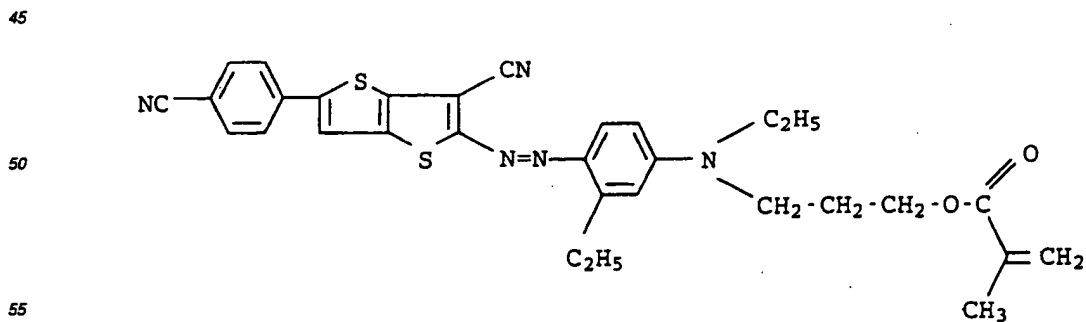
Schmp.: 221-223°C
 $\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{CH}_2)$: 562 nm

Beispiel 3



Schmp.: 226-227°C
 $\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{CH}_2)$: 572 nm

Beispiel 4



Schmp.: 183-184°C

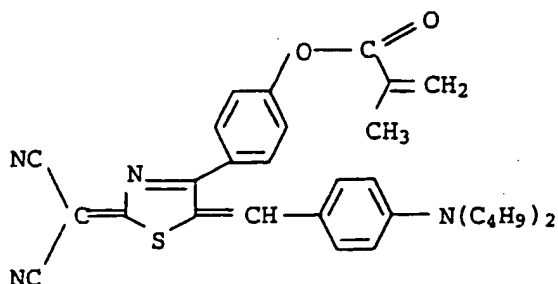
 $\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{CH}_2)$: 580 nm

Beispiel 5

5

10

15

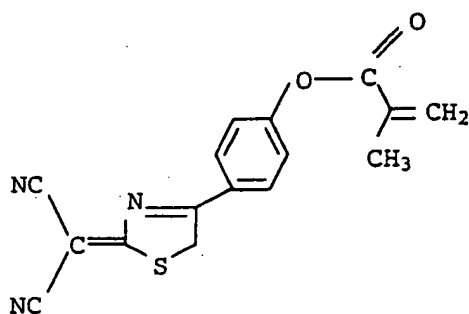


20

Eine Mischung aus
56,5 g (0,242 mol) der Verbindung der Formel

25

30



35

(Die Herstellung der Verbindung ist in der deutschen Patentanmeldung 4 414 882.8 beschrieben.)

74,2 g (0,240 ml) 4-Dibutylaminozimtaldehyd und 383 ml Acetanhydrid wurden für 20 Minuten bei Rückfluß zum Sieden erhitzt. Danach wurde bei Raumtemperatur der Niederschlag abgesaugt und mit Xylol und dann mit Methanol nachgewaschen. Nach dem Trocknen bei 50°C im Vakuumtrockenschrank wurde 59,5 g Rohfarbstoff erhalten, der

40

Schmp.: 188,4°C

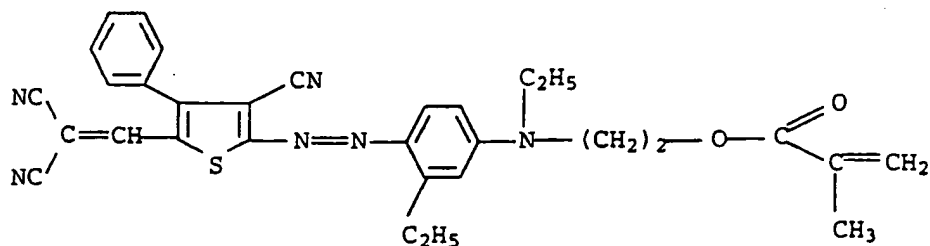
 $\lambda_{\max}(\text{CH}_2\text{CH}_2)$: 644 nm $\mu_g \beta_o$: $1600 \cdot 10^{-80} \text{ c}^2 \cdot \text{m}^4/\text{V}^2$

45

Beispiel 6

50

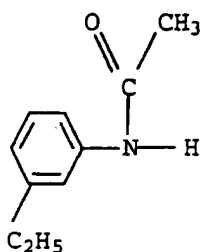
55



a) Herstellung der Kupplungskomponente:

Zu einer Mischung aus 121 g (1 mol) 3-Ethylanilin und 101 g (1 mol) Triethylamin wurden 102 g (1 mol) Acetanhydrid getropft. Das Gemisch wurde eine Stunde zum Sieden erhitzt. Die Lösung wurde auf Wasser gegeben, mit Essigester extrahiert, die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit.

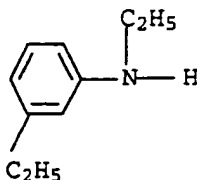
Ausbeute: 160 g der Verbindung 6a



6a

25 g (0,67 mol) Lithiumaluminiumhydrid wurden unter Stickstoff in 100 ml Tetrahydrofuran (THF) suspendiert. Dazu wurden 80 g (0,49 mol) der Verbindung 6a in 350 ml THF bei der Siedetemperatur zugegeben. Anschließend wurde 2 Stunden unter Rückfluß gerührt und dann das Gemisch auf Eiswasser gegeben. Das Gemisch wurde filtriert und weiter wie Verbindung 6a aufgearbeitet.

Ausbeute: 48 g der Verbindung 6b

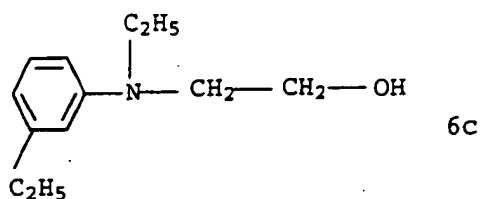


6b

71,5 g (0,48 mol) der Verbindung 6b und 3,3 g (0,024 mol) Zinkchlorid wurden in einem Autoklaven mit Stickstoff gespült und dann unter Druck mit 25 ml Ethylenoxid versetzt. Die Mischung wurde 6 Stunden auf 110°C erhitzt. Die Reinigung erfolgte durch Destillation bei 0,5 mbar.

Ausbeute: 52 g der Verbindung 6c
Siedepunkt: 135-160°C (0,5 mbar)

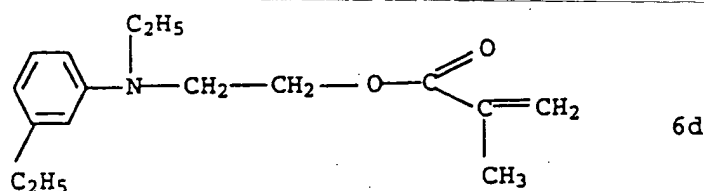
5



10

Verbindung 6c wurde in bekannter Weise mit Methacrylsäurechlorid zur Verbindung 6d umgesetzt.

15



20

25

b) Herstellung der Diazokomponente:

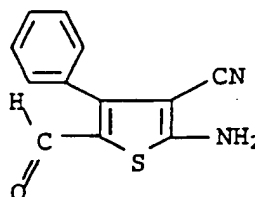
Die Herstellung der Diazokomponente 2-Amino-3-cyan-4-phenyl-5-thiophenaldehyd erfolgte analog dem in der DE 28 18 101 beschriebenen Verfahren.

30

c) Azokupplung

Eine Lösung aus 14,8 g (65 mmol) des Thiophenderivates

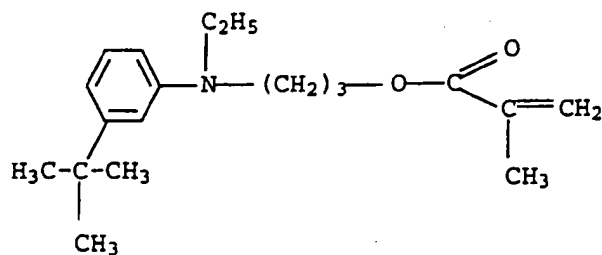
35



40

in 115 ml Eisessig/Propionsäure (v/v 7:3) wurde bei 0°C mit 20,5 g (65 mmol) Nitrosylschwefelsäure versetzt. Nach 2 Stunden wurde das Reaktionsgemisch zu einer Lösung von 22,7 g (76 mmol) der Kupplungskomponente

45



50

55

in 100 ml Eisessig gegeben. Nach 30 min wurden 100 g Eis zugegeben, und dann wurde das Reaktionsgemisch noch 15 Stunden bei 20°C gerührt. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Die Rei-

nigung erfolgte durch Säulenchromatographie.

Ausbeute: 6,3 g.

λ_{\max} (CH₂Cl₂): 590 nm

5

d) Umsetzung mit Malonsäuredinitril

6,1 g (11,6 mmol) der unter c) erhaltenen Verbindung in 58 ml THF wurden mit 0,85 g (12,8 mol) Malonsäuredinitril, 2,9 ml Eisessig, 1,45 ml Piperidin und 1,45 g Natriumsulfat versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde mit Wasser extrahiert. Die organischen Phasen wurden getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie.

10

Schmp.: 202,5-203,0°C

λ_{\max} (CH₂CH₂): 650 nm

$\mu_g - \beta_o$: $2200 \cdot 10^{-80} \text{ c}^2 \cdot \text{m}^4/\text{V}^2$

15

Beispiel 7

Copolymer aus Adamantylmethacrylat (90 Gew.-%) und der Beispiolverbindung 5 (10 Gew.-%)

13,5 g (61,36 mmol) frisch destilliertes Adamantylmethacrylat, 1,5 g (2,86 mmol) Verbindung des Beispiels 5, 170 ml wasser- und sauerstoffreies Chlorbenzol und 0,22 g (1,28 mmol) Azodiisobutyronitril wurden in ein Schlenkrohr gefüllt. Die Lösung wurde sorgfältig entgast und dann 48 Stunden bei 60°C polymerisiert. Zur Aufarbeitung wurde das Polymer in Methanol ausgefällt, isoliert und dann zweimal aus Methylenechlorid/Methanol umgefällt. Nach dem Trocknen bei 50°C im Vakuumschrank wurden 9,2 g Copolymer erhalten.

25

Gelpermeationschromatographie ^{a)}

GPC:

\bar{M}_w :	31540
\bar{M}_n :	12610
\bar{M}_w/\bar{M}_n :	2,502
Farbstoffgehalt b):	11,7 %
Glasstufe Tg ^{c)} :	224°C

30

Analog Beispiel 7 wurden die Copolymere 8 bis 18 hergestellt.

35

40

45

50

a) Die GPC wurde an einem PL-Gel (4-Säulen-Kombination; Porenweite 2x100 nm und 2x100 nm) durchgeführt. Eluent: THF, Kalibrierung mit Polystyrol-Standards

55

b) Der Farbstoffgehalt wurde über die Elementaranalyse des Copolymeren im Vergleich zur Elementaranalyse des Farbstoffmonomeren über die Stickstoff- und Schwefelwerte bestimmt.

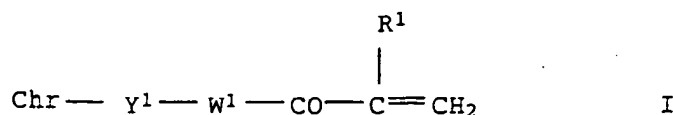
c) Die Glasstufe wurde mit einer Heizrate von 20°C/min bestimmt, die Proben wurden zunächst auf 250°C erwärmt, abgekühlt und dann vermessen.

Bsp.	Gew.-% Adamantylmeth- acrylat	Gew.-% %/Farbstoff	Gew.-% ^{b)} Farbstoff	$\bar{M}_w^a)$	$\bar{M}_n^a)$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n^a)$	Tg ^{c)}
8	80	20/Bsp.5	23,6	36030	20550	1,753	212°C
9	70	30/Bsp.5	35,5	26430	15530	1,702	172°C
10	60	40/Bsp.5	46,3	22940	13840	1,658	148°C
11	50	50/Bsp.5	57,7	20530	12010	1,710	135°C
12	90	10/Bsp.1	8,3	85060	21720	3,916	229°C
13	77	23/Bsp.1	20,0	78590	21650	3,631	228°C
14	70	30/Bsp.1	27,1	78090	21130	3,696	223°C
15	60	40/Bsp.1	37,8	39760	15390	2,584	212°C
16	47	53/Bsp.1	52,5	37580	14190	2,649	203°C
17	36	64/Bsp.1	61,8	33420	13920	2,401	194°C
18	60	40/Bsp.6	42,3	155270	14370	10,809	190°C

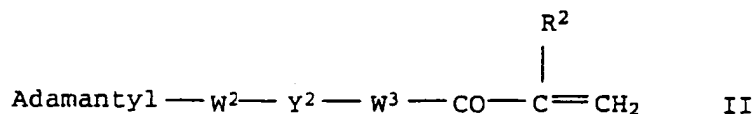
Patentansprüche

1. Adamantylgruppen tragende Copolymere aus

I) 1 bis 99 mol-% eines Monomeren der allgemeinen Formel I



II) 1 bis 99 mol-% eines Monomeren der allgemeinen Formel II



und

III) 0 bis 90 mol-% weiterer radikalisch polymerisierbarer Monomerer (III),

wobei die Substituenten und Brückenglieder die folgende Bedeutung haben:

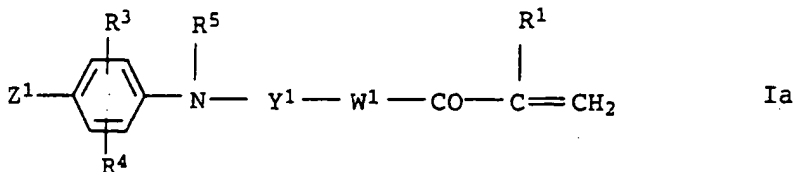
Chr der Rest eines Farbstoffes aus der Methin-, Azamethin-, Azo-, Methylenamino- oder Vinylreihe, wobei im Falle der Azo-, Methylenamino- und Vinylfarbstoffe mindestens einer der aromatischen Ringe des Chromophors mindestens ein Heteroatom enthält,

R¹, R² Wasserstoff, Deuterium, Methyl, trideuteriertes Methyl oder Chlor,

Y^1, Y^2 C_2-C_{11} -Alkylen oder durch bis zu 4 Sauerstoffatome in Etherfunktion oder durch nicht benachbarte Imino- oder C_1-C_4 -Alkyliminogruppen unterbrochenes C_2-C_{10} -Alkylen oder eine chemische Bindung,

W^1, W^2, W^3 Sauerstoff, Imino oder C_1-C_4 -Alkylimino, wobei für den Fall, daß Y^1 oder Y^2 eine chemische Bindung ist, W^1 bzw. W^2 entfällt.

2. Copolymere nach Anspruch 1, in denen das Monomere der Formel I die Struktur Ia hat,



wobei

R^3, R^4 Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl, C_1-C_6 -Alkoxy, durch Phenyl oder C_1-C_4 -Alkoxy substituiertes C_1-C_6 -Alkoxy,

R^5 Wasserstoff, C_1-C_{12} -Alkyl, einen Cycloalkylrest mit 5 - 7 C-Atomen im Ring oder C_3-C_4 -Alkenyl und

Z^1 eine der folgenden Gruppen

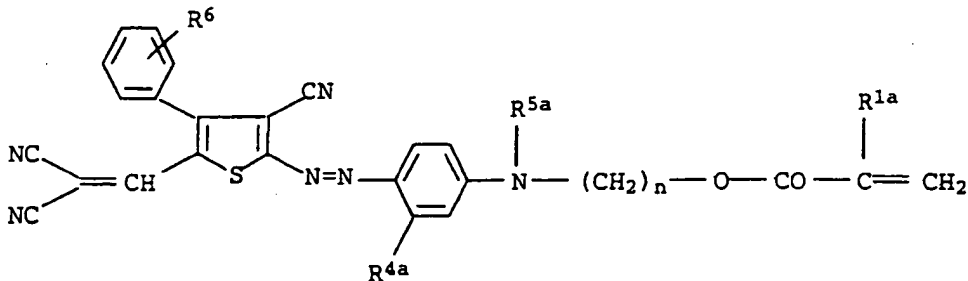
D-N=N-
D-CH=N-
D-N=CH-
D-CH=CH-
G=CH-
G=CH-CH=CH-
G=N-
bedeutet, in denen

D für einen fünfgliedrigen heteroaromatischen Rest mit bis zu drei der Heteroatome Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel steht, wobei dieser Rest durch einen Benzol-, Thiophen-, Pyridin- oder Pyrimidinring anelliert sein kann und

G für einen zweiwertigen chinoiden Rest steht, der sich von der Benzol-, Naphthalin-, Pyridin-, Chinolin-, Thiazol-, Benzthiophen-, Triazolopyridin- oder 1,3-Dioxanreihe ableitet.

3. Copolymere nach Anspruch 2, in denen D ein Rest der Pyrrol-, Furan-, Thiophen-, Pyrazol-, Imidazol-, Oxazol-, Isoxazol-, Thiazol-, Isothiazol-, Triazol-, Oxdiazol-, Thiadiazol-, Benzofuran-, Benzthiophen-, Benzimidazol-, Benzoxazol-, Benzthiazol-, Benzisothiazol-, Pyridothiophen-, Pyrimidinothiophen-, Thienothiophen- oder Thienothiazolreihe ist.

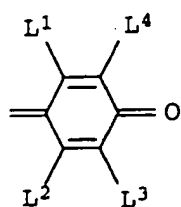
4. Copolymere nach den Ansprüchen 1 bis 3, in denen das Monomere der Formel I folgende Struktur hat



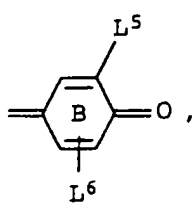
in der

- R^6 Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy oder Hydroxy
 R^{4a} Ethyl oder t-Butyl
 R^{5a} Ethyl oder Butyl
 R^{1a} Wasserstoff oder Methyl und
 n 2 bis 6 bedeutet.

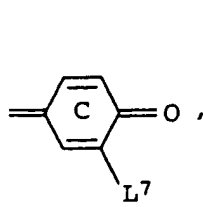
5. Copolymere nach Anspruch 2, in denen G einen Rest der Formeln



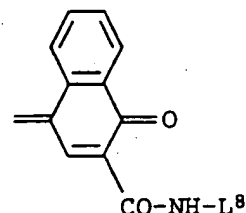
(IVa)



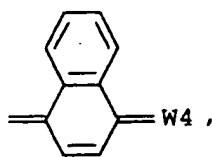
(IVb)



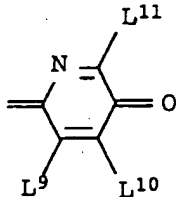
(IVc)



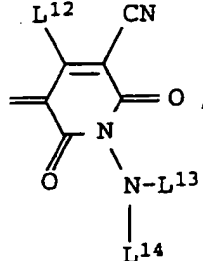
(IVd)



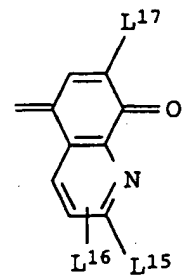
(IVe)



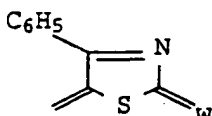
(IVf)



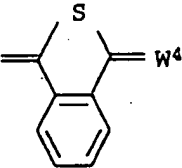
(IVg)



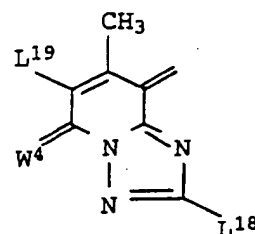
(IVh)



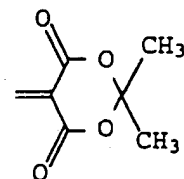
(IVi)



(VIj)



(IVk)



(IVl)

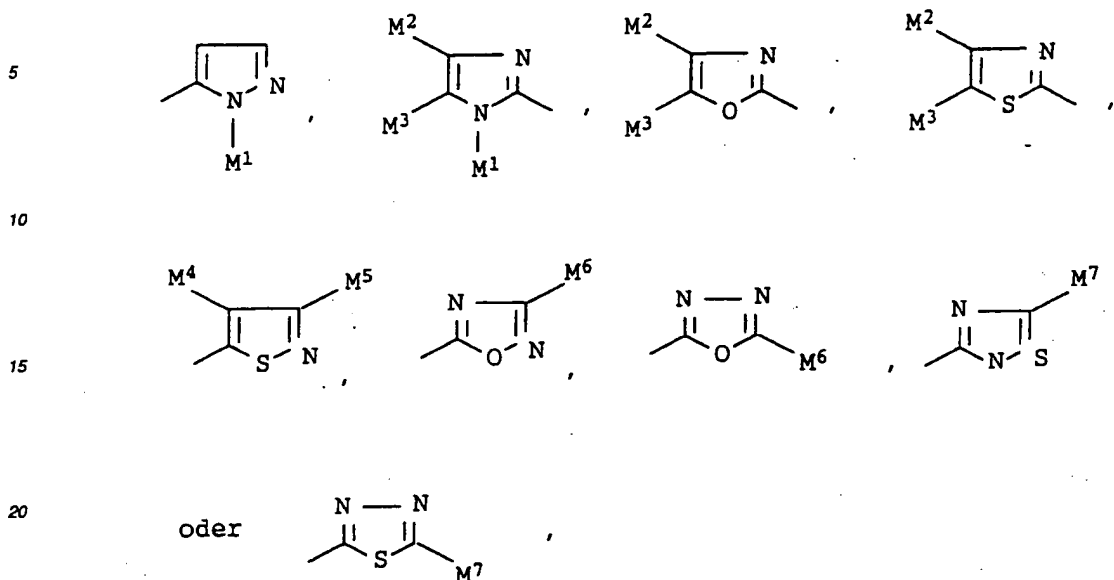
bedeutet, worin

die Ringe B und C benzoanelliert sein können und die Substituenten folgende Bedeutung haben:

- L^1 , L^2 und L^3 unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Methyl, Fluor oder Chlor,
 L^4 Fluor oder Chlor,
 L^5 Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy, Nitro, C_1 - C_6 -Alkyl, Cyano, C_1 - C_4 -Alkylsulfonylamino, C_1 - C_6 -Alkoxy-carbonyl, C_1 - C_4 -Alkylcarbamoyl oder C_2 - C_4 -Alkanoylamino,
 L^6 Wasserstoff, Fluor, Chlor, Cyano, C_1 - C_4 -Alkylcarbamoyl, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, C_1 - C_4 -Alkylureido, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy-carbonyl,

L⁷

einen Rest der Formel

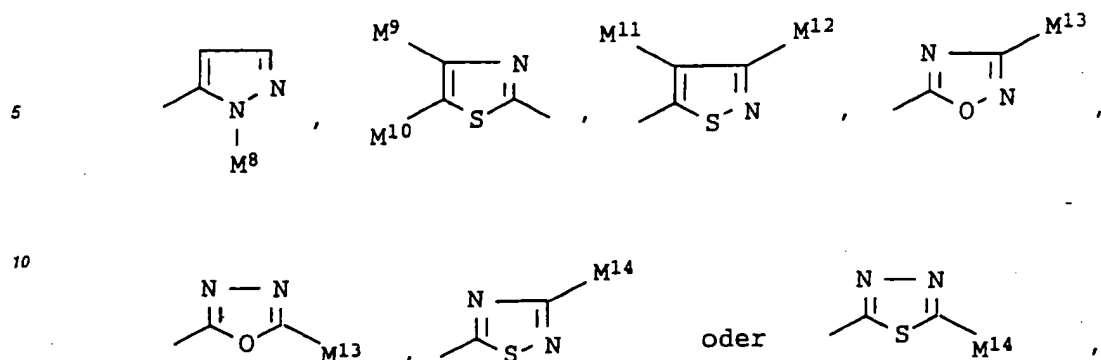


worin die Substituenten folgende Bedeutung haben:

- 30 M¹ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Benzyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Toly,
- M² Wasserstoff, Chlor, C₁-C₆-Alkyl, das durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, Phenyl, C₁-C₆-Alkoxy, Cyano oder C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, wobei die Alkylgruppe durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann,
- 35 M³ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Phenyl, Cyano, Nitro oder C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, wobei die Alkylgruppe durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, oder M² und M³ zusammen einen anellierten Benzoring,
- M⁴ Wasserstoff, Chlor, Cyano, Nitro oder C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, wobei die Alkylgruppe durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann,
- M⁵ Chlor, C₁-C₆-Alkyl, das durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Alkylthio,
- 40 M⁶ C₁-C₆-Alkyl und
- M⁷ Wasserstoff, Chlor, Cyano, Thiocyanato, C₁-C₆-Alkyl, das durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, 2-(C₁-C₂-Alkoxycarbonyl)ethylthio oder C₁-C₆-Alkoxycarbonyl, wobei die Alkylgruppe durch ein oder zwei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann
- 45 L⁸ einen Rest der Formeln

50

55



20 worin die Substituenten folgende Bedeutung haben:

- 20 M^8 C_1 - C_6 -Alkyl oder Cyclohexyl,
 M^9 Wasserstoff, Chlor, C_1 - C_6 -Alkyl, das durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C_1 - C_6 -Alkoxy oder C_1 - C_6 -Alkoxycarbonyl, wobei die Alkylgruppe durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann,
 25 M^{10} Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, Cyano, Nitro oder C_1 - C_6 -Alkoxycarbonyl, wobei die Alkylgruppe durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann,
 M^{11} Wasserstoff, Chlor, Cyano, Nitro oder C_1 - C_6 -Alkoxycarbonyl, wobei die Alkylgruppe durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann,
 M^{12} Chlor, C_1 - C_6 -Alkyl, das durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C_1 - C_6 -Alkoxy oder C_1 - C_6 -Alkylthio,
 30 M^{13} C_1 - C_6 -Alkyl und
 M^{14} Wasserstoff, Chlor, Cyano, Thiocyanato, C_1 - C_6 -Alkyl, das durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkylthio, 2-(C_1 - C_2 -Alkoxycarbonyl)ethylthio oder C_1 - C_6 -Alkoxycarbonyl, wobei die Alkylgruppe durch 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann,
 35 L^9 Wasserstoff, Fluor, Chlor, Methyl oder einen Rest der Formeln
 -NH-CO- B^1 , -NH-CO-OB 1 , -NH-CO-NB $^1B^2$, -NH-CS-OB 1 , -NH-CS-NB $^1B^2$, -NH-SO $_2$ -B 1 oder -NH-SO $_2$ -NB $^1B^2$,
 40 worin
 B^1 und B^2 C_1 - C_4 -Alkyl bezeichnen,
 L^{10} Wasserstoff, Fluor oder Chlor oder L^9 und L^{10} zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie geknüpft sind, einen anellierten Benzoring,
 45 L^{11} einen Rest der Formeln
 -CO-OB 1 , -CO-NHB 1 , -CO-NH-CO-B 1 , -NH-CO-B 1 , -NH-CO-OB 1 , -NH-CO-NB $^1B^2$,
 -NH-CS-OB 1 , -NH-CS-NB $^1B^2$, -NH-SO $_2$ -B 1 oder -NH-SO $_2$ -NB $^1B^2$,
 50 L^{12} Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl,
 L^{13} und L^{14} für Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, Phenyl, Pyridyl, C_1 - C_6 -Alkanoyl, C_1 - C_6 -Alkoxycarbonyl, C_1 - C_6 -Alkylsulfonyl, C_5 - C_7 -Cycloalkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, Pyridylsulfonyl, Benzoyl, Pyridylcarbonyl oder Thienylcarbonyl oder L^{13} und L^{14} zusammen mit dem sie verbindenden Stickstoffatom einen fünf- oder sechsgliedrigen gesättigten heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten kann,
 55 L^{15} Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl,
 L^{16} Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom,
 L^{17} Fluor, Chlor oder Brom,
 L^{18} C_1 - C_{12} -Alkyl, das durch ein bis drei Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein kann,

L¹⁹
L^{19a}
W⁴

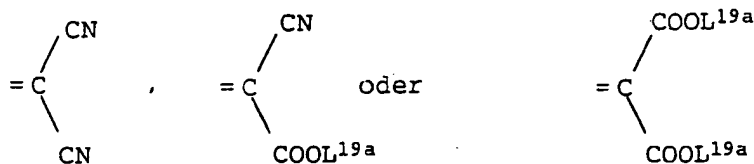
Phenyl oder Hydroxy,

Cyano, Carbamoyl, Carboxyl oder C₁-C₆-Alkoxycarbonyl und

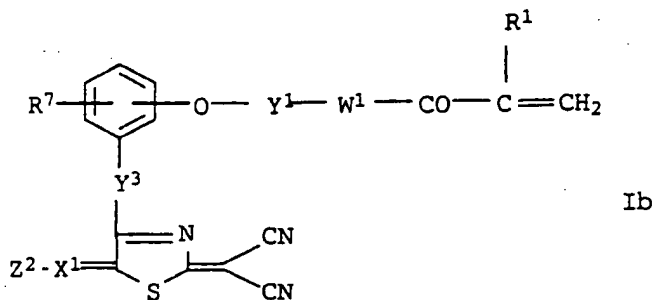
C₁-C₆-Alkyl oder C₃-C₄-Alkenyl und

Sauerstoff oder einen Rest der Formel

0.



6. Copolymere nach Anspruch 1, in denen das Monomere der Formel I die Struktur Ib hat,



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

Y³ eine chemische Bindung, O, S, SO₂ oder NR⁵,

X¹ -CH=, -N= oder -CH=CH-CH=

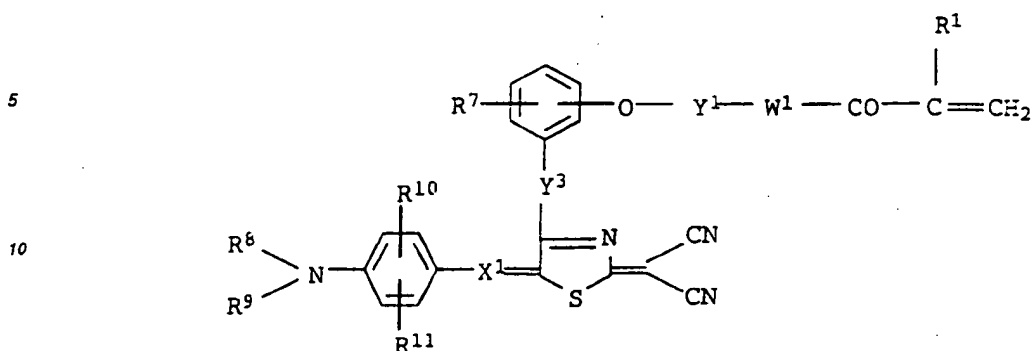
Z² ein Rest, der sich von einem substituierten oder unsubstituierten Ringsystem aus der Benzol-, Naphthalin-, Indol-, Chinolin-, Thiazol- oder Thiophenreihe ableitet,

R⁷ Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, OH, NR⁸R⁹, CN, NO₂, Halogen, CHO.

7. Copolymere nach Anspruch 6, in denen

Z² für einen Rest steht, der sich von einem Ringsystem aus der Anilin-, Aminonaphthalin-, Aminothiazol oder Aminothiophenreihe ableitet.

8. Copolymere nach Anspruch 6 oder 7, in denen das Monomere Ib folgende Struktur hat,



in der

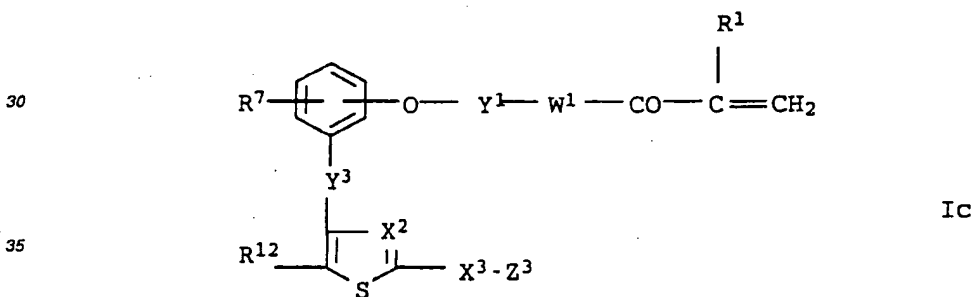
R^8, R^9

Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, eine reaktive Gruppe, über die eine Vernetzung herbeigeführt werden kann, Phenyl oder C_1 - C_6 -alkoxysubstituiertes Phenyl, wobei die Reste R^8 und R^9 auch zu einem Ring geschlossen sein können und

R^{10}, R^{11}

Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, Cyano, Halogen oder NO_2 bedeuten.

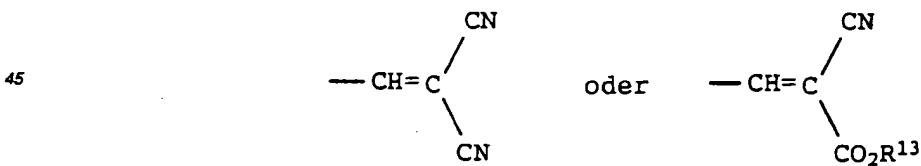
25 9. Copolymere nach Anspruch 1, in denen das Monomere der Formel I die Struktur Ic hat,



in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

R^{12}

Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, OH, NR^8R^9 , CN, NO_2 , Halogen, CHO,



R^{13}

Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl oder Benzyl,

55

X^2

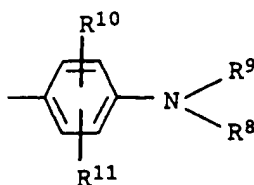
N, CH, C-CN, C- NO_2 oder C- CO_2R^{13}

X^3

-N=N-, -CH=N-, -N=CH- oder -CH=CH- und

Z^3

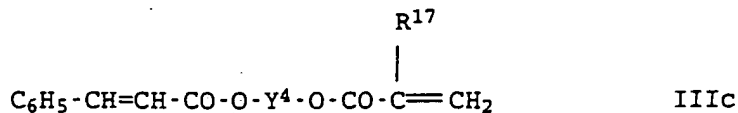
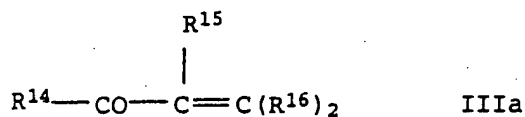
ein heteroaromatisches Ringsystem oder



10. Copolymere nach Anspruch 9, in denen

Y^3 eine chemische Bindung bedeutet.

11. Copolymere nach Anspruch 1, in denen als weitere Monomere III eine oder mehrere Verbindungen IIIa, IIIb oder IIIc



enthalten sind, in denen

R^{14} Hydroxy, $\text{C}_1\text{--C}_6\text{--Alkoxy}$, trideuteriertes Methoxy, 2,3-Epoxypropoxy, Phenoxy, Amino oder $\text{C}_1\text{--C}_4\text{--Mono- oder Dialkylamino}$,

$\text{R}^{15}, \text{R}^{17}$ einen Rest der Definition von R^1

R^{16} Wasserstoff oder Deuterium,

Y^4 ein Rest der Definition von Y^1 , jedoch keine chemische Bindung

bedeuten.

12. Verwendung der Copolymerisate gemäß Anspruch 1 für die Zwecke der nichtlinearen Optik.

13. Verfahren zur Herstellung der Copolymeren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomeren I, II und III in den angegebenen Mengenverhältnissen in einem Lösungsmittel gelöst und mit Hilfe eines Radikalbildners zur Polymerisation gebracht werden.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 11 0715

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF ORGANIC MATERIALS VIII, SAN DIEGO, CA, USA, 11-13 JULY 1995, Bd. 2527, ISSN 0277-786X, PROCEEDINGS OF THE SPIE - THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING, 1995, SPIE-INT. SOC. OPT. ENG, USA, Seiten 92-104, XP000605996 ECKL M ET AL: "Nonlinear optical active polymethacrylates" * Seite 98 - Seite 103 *	1-3,9, 12,13	C08F220/34 C08F220/18 G02F1/35
D,A	EP-A-0 590 421 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) * Ansprüche; Beispiele *	1,12,13	
D,A	EP-A-0 535 490 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) * das ganze Dokument *	1-4,9, 11-13	
D,A	EP-A-0 572 898 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) * das ganze Dokument *	1,2,5, 11-13	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C08F G02F
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28. Oktober 1996	Prüfer Puetz, C
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1500 (01.01.91) (PWA/C01)